ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

115. BAND, 3./4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1925

Ausgegeben am 2[illegible]. März 1925

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Die Neutralsalzwirkung auf die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür.

Von

W. F. Timofeew† [1]), G. E. Muchin und W. G. Gurewitsch.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 11. 24.)

Das Massenwirkungsgesetz in Anwendung auf die Reaktionskinetik zwischen den Nichtelektrolyten ist ein streng bestimmtes. Die Kinetik der Ionenreaktion aber ordnet sich dem Massenwirkungsgesetze nicht unter, und analog den statischen Anomalien der Ionenlösungen, weisen die Reaktionen zwischen den Elektrolyten kinetische Anomalien auf. Dieses interessante Gebiet der kinetischen Anomalien ist bis jetzt wenig untersucht worden, wahrscheinlich hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, die Geschwindigkeit der Ionenreaktion zu messen, die im allgemeinen viel schneller verlaufen als diejenigen zwischen den Nichtelektrolyten. Aus der verhältnismässig geringen Anzahl von Ionenreaktionen, die mit messbarer Geschwindigkeit verlaufen, ist die Reduktionsreaktion von Eisenchlorid mit Zinnchlorür von A. A. Noyes[2]) genau studiert worden. Diese Reaktion ist interessant als klassisches Beispiel einer trimolekularen Reaktion. Ihr Verlauf ist jedoch durch ziemlich verwickelte Hydrolysenverhältnisse beider Salze kompliziert.

Diese Reaktion stellt, indem sie kinetische Anomalien aufweist, keine Ausnahme von den übrigen Ionenreaktionen dar; die Reaktionsordnung lässt sich schwer nach der Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten feststellen, da diese sehr bedeutenden Schwankungen unter-

---

[1]) Dieses Thema war von Prof. W. F. Timofeew vorgeschlagen worden und nach seinem am 14. 12. 1923 erfolgten Tode ging die Leitung dieser Untersuchung auf G. E. Muchin über.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 561 (1895).

worfen sind und der Beweis einer Trimolekularität der betreffenden Reaktion eigentlich nur ein indirekter ist.

Nur bei speziell gewählter Verdünnung und zwar

$$0{\cdot}0625\ \frac{SnCl_2}{2} : 1000\ \text{ccm} \quad \text{und} \quad 0{\cdot}0625\ FeCl_3 : 1000\ \text{ccm}$$

erhält man befriedigende Konstanten dritter Ordnung.

In der erwähnten Arbeit von A. A. Noyes ist der Einfluss der Gesamtkonzentration der reagierenden Substanzen auf den Gang der Reaktion untersucht worden. Es zeigte sich, dass die Gesamtkonzentration einen ausserordentlichen starken Einfluss auf die Geschwindigkeit ausübt.

Nach der Theorie von J. N. Brönsted[1]), über deren Anwendung auf den gegebenen Fall weiter unten Näheres gesagt wird, muss diese Reaktion als eine solche, die zwischen drei- und zweiwertigen gleichnamigen Ionen:

$$2\,Fe^{+++} + Sn^{++} = 2\,Fe^{++} + Sn^{++++}$$

verläuft, einen starken positiven Einfluss seitens der Veränderungen der Gesamtkonzentration der reagierenden Ionen oder der Zusätze von Neutralsalzen erfahren.

Die chemischen Verhältnisse solcher Ionen, wie Fe^{+++}, Sn^{++} und besonders Sn^{++++} sind aber schlecht studiert und wahrscheinlich ziemlich kompliziert, weshalb man aus den Noyesschen Daten keine irgendwelche einfache Gesetzmässigkeiten folgern darf. Mit Bestimmtheit lässt sich nur der Schluss ziehen, dass eine Vergrösserung der Gesamtkonzentration der reagierenden Ionen einen positiven Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist der, den Einfluss der Zusätze von Neutralsalzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit aufzuklären. Offenbar wird die Einwirkung solcher Ionen, wie Na^+, K^+, NH_4^+, Ba^{++} einen weniger verwickelten Charakter haben, als diejenige von Fe^{+++}, Fe^{++}, Sn^{++} und Sn^{++++}.

Entsprechend den Untersuchungen von Noyes erhält man, wie bereits erwähnt, die besten Konstanten dritter Ordnung bei einer Konzentration der reagierenden Substanzen von 0·0625 : 1000 ccm. Sämtliche Versuche der vorliegenden Untersuchung sind denn auch mit dieser Konzentration angestellt worden.

Die Untersuchung der Geschwindigkeitsreaktion, die im nötigen Augenblick durch Sublimat gehemmt werden konnte, wurde, wie auch

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922).

von Noyes mittels der Tüpfelmethode von Eisenoxydul mit Kaliumbichromat nach der von Penny angegebenen Methode ausgeführt. Die elektrometrische Titration[1]) und die Anwendung von Diphenylhydrkarbazid als Indikator[2]) könnten die Ausführung der Versuche bedeutend vereinfachen, erstere Methode erfordert jedoch eine spezielle, ziemlich komplizierte Einrichtung, während die zweite der Pennyschen Methode an Genauigkeit nachsteht.

Statt der von Noyes bei seinen Versuchen angewandten Temperatur von 25° wählten wir für unsere Versuche die Temperatur von 15° und 0°, da sie für die Untersuchung bequemer ist.

Die Eisenchlorid-Ausgangslösung wurde durch Auflösung von wasserfreiem Eisenchlorid in Wasser zubereitet (wasserhaltiges Eisenchlorid gab bei der Auflösung in Wasser eine trübe Lösung und die Analyse stellte fest, dass die in derselben enthaltene Eisenmenge die Chlormenge um mehr als 5 % übertraf).

Wasserfreies Eisenchlorid wurde durch die Einwirkung von Chlor auf Eisen unter Erhitzen zubereitet; das so gewonnene $FeCl_3$ wurde sublimiert und gesammelt.

Zinnchlorür wurde durch Auflösung von metallischem Zinn in Salzsäure und durch Eindampfung der gewonnenen Lösung im Vakuum zubereitet. Nach wiederholter Auskristallisierung aus dem Wasser erhielt man die durchsichtigen Kristalle $SnCl_2 . 2 H_2O$.

Die Konzentration der Zinnchlorür-Ausgangslösung betrug in runden Zahlen 1·75 $SnCl_2$ in 1000 ccm. Bei dieser Konzentration fielen die basischen Salze in unbedeutender Menge aus. Die Lösung wurde die ganze Zeit unter Kohlensäure aufbewahrt und ihr Titer von Zeit zu Zeit nachgeprüft.

Bemerkungen zu den Tabellen.

t = gibt die Zeit in Minuten an,
x = bezeichnet die umgewandelte Menge der reagierenden Substanzen in Äquivalenten pro Liter,
a = gibt die Ausgangsmenge der reagierenden Substanzen in Äquivalenten pro Liter an,
C_3 = bedeutet die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion dritter Ordnung,
C_2 = dasselbe für die Reaktion zweiter Ordnung.

[1]) H. S. Roberts, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1358 (1919); J. C. Hostetter und H. S. Roberts, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1337 (1919); J. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. **16**, 408, 450 (1919).

[2]) L. Brandt, Zeitschr. f. analyt. Chemie **53**, 1 (1914).

Über jeder Tabelle ist die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, sowie die Temperatur, bei der die Messung stattgefunden hatte, angegeben.

In den Klammern sind die Zahlen angegeben, die man erhält, wenn x stets ein und dieselbe Grösse (0·03940) erreicht, zur Berechnung des auf S. 172 angeführten.

Ohne Salzzusätze erhält man, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, bei 15° befriedigende Konstanten dritter Ordnung, mit Ausnahme des Konstantenwertes des ersten Versuches.

Tabelle 1. $t = 15°$.
0·0625 $FeCl_3$.
0·0625 $\frac{SnCl_2}{2}$.

t	x	C_3
2·45	0·01148	26·2
9·18	0·02412	23·0
21·93	0·03472	23·7
31·05	0·03856	24·0
43·78	0·04232	25·1
58·00	0·04476	25·2
75·35	0·04668	24·9
93·63	0·04812	24·5
		24·6

Tabelle 2. $t = 15°$.
0·0625 $FeCl_3$.
0·0625 $\frac{SnCl_2}{2}$. 0·0625 $NaCl$.

t	x	C_3
2·80	0·01628	37·9
6·15	0·02532	38·0
12·96	0·03440	39·0
24·86	0·04200	42·7
35·80	0·04492	41·6
48·91	0·04732	41·7
62·18	0·04896	41·8
73·23	0·04992	41·4
89·76	0·05088	39·8
		40·4

Tabelle 3. $t = 15°$.
0·0625 $FeCl_3$.
0·0625 $\frac{SnCl_2}{2}$. 0·0625 KCl.

t	x	C_3
1·51	0·01032	36·8
3·96	0·01964	36·4
6·30	0·02512	36·5
10·03	0·03112	37·9
15·48	0·03632	38·9
22·11	0·04048	40·8
34·60	0·04480	42·4
50·65	0·04752	41·5
62·28	0·04920	43·3
		39·4

Tabelle 4. $t = 15°$.
0·0625 $FeCl_3$.
0·0625 $\frac{SnCl_2}{2}$. 0·0625 NH_4Cl.

t	x	C_3
1·46	0·01004	36·8
3·98	0·01904	32·3
6·93	0·02600	35·7
10·60	0·03148	36·9
16·06	0·03676	39·0
28·16	0·04280	41·2
39·66	0·04568	41·2
62·75	0·04872	39·9
		37·9

Tabelle 5. $t = 15^{\circ}$.
$0.0625\ FeCl_3$.
$0.0625\ \frac{SnCl_2}{2}$. $0.0625\ \frac{BaCl_2}{2}$.

t	x	C_3
1.48	0.01040	38.0
3.87	0.01932	36.2
8.00	0.02852	38.1
12.47	0.03404	39.2
18.70	0.03888	41.1
24.73	0.04200	42.9
32.93	0.04464	43.7
42.97	0.04688	44.7
60.32	0.04912	44.2
		40.9

Tabelle 6. $t = 15^{\circ}$.
$0.0625\ FeCl_3$.
$0.0625\ \frac{SnCl_2}{2}$. $0.0625\ \frac{CdCl_2}{2}$.

t	x	C_3
1.46	0.00916	32.7
3.70	0.01628	28.7
5.73	0.02092	28.1
7.75	0.02448	28.1
12.96	0.03048	27.7
19.03	0.03520	28.5
30.61	0.04048	29.5
56.83	0.04600	30.1
79.88	0.04832	29.5
		29.2

Darauf wurden (siehe Tabellen 2—6) folgende Salze in gleicher Menge (berechnet auf die Äquivalente) wie die reagierenden Substanzen hinzugegeben: $NaCl$, KCl, NH_4Cl, $BaCl_2$, $CdCl_2$.

Hierbei stieg die Konstante dritter Ordnung von der mittleren Grösse 24.6 auf 40.4 für $NaCl$, 39.4 für KCl, 37.9 für NH_4Cl und auf 40.9 für $\frac{BaCl_2}{2}$. Mithin wird die Geschwindigkeit dieser Reaktion praktisch in gleicher Weise durch die Ionen Na^+, K^+ und NH_4^+ erhöht, während das zweiwertige Ion Ba^{++} um das Doppelte stärker wirkt.

Die unbedeutenden Schwankungen in den mittleren Konstantenwerten sind auf die Fehlerquellen des Versuches zurückzuführen.

Die chemische Natur von Cd^{++} ist komplizierter als diejenige der oben erwähnten Ionen, und der Zusatz von einer den reagierenden Substanzen gleichen Menge $\frac{CdCl_2}{2}$ verändert die Reaktionsgeschwindigkeit nach einem anderen Gesetze, indem er die Konstante bis zu dem Mittelwert 29.2 erhöht. Die Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Zusatz einer gleichen Salzmenge beeinflusst nicht das Gesetz, dem der Verlauf dieser Reaktion gehorcht, und die Konstanten dritter Ordnung sind im allgemeinen als befriedigend anzusehen, wenn man in Betracht zieht, dass ein rascherer Reaktionsverlauf die ungünstigen Versuchsverhältnisse steigert.

Somit treten in den verdünnten Lösungen keine individuellen Unterschiede der Ionen K^+, Na^+, NH_4^+ und Ba^{++} hervor, und man darf wohl annehmen, dass die beschleunigende Wirkung mit der Ionenladung in Verbindung stehe.

Der Zusatz von Salzen in 2facher Menge (siehe Tabellen 7—11) erhöht die Konstanten dritter Ordnung bis zu folgenden Werten: für $NaCl$ 61·4, für KCl 58·9, für NH_4Cl 59·1 und für $\frac{BaCl_2}{2}$ 56·4.

Tabelle 7. $t = 15°$.
0·0625 $FeCl_3$.
0·0625 $\frac{SnCl_2}{2}$. 0·1250 $NaCl$.

t	x	C_3
2·03	0·01684	55·1
4·28	0·02588	57·2
7·50	0·03284	58·7
12·45	0·03892	61·9
17·21	0·04244	64·8
25·38	0·04592	66·6
35·11	0·04804	64·5
52·56	0·05044	63·0
66·85	0·05156	60·6
		61·4

Tabelle 8. $t = 15°$.
0·0625 $FeCl_3$.
0·0625 $\frac{SnCl_2}{2}$. 0·1250 KCl.

t	x	C_3
1·36	0·01260	53·5
3·96	0·02544	59·6
6·18	0·03072	59·4
8·60	0·03488	61·3
13·53	0·03980	62·5
25·03	0·04508	60·7
46·16	0·04920	58·5
56·28	0·05020	56·4
		59·0

Tabelle 9. $t = 15°$.
0·0625 $FeCl_3$.
0·0625 $\frac{SnCl_2}{2}$. 0·1250 NH_4Cl.

t	x	C_3
1·58	0·01320	49·2
3·83	0·02368	53·2
6·23	0·03000	55·4
8·45	0·03396	57·5
13·91	0·03984	60·8
20·06	0·04324	60·8
29·55	0·04660	62·6
40·76	0·04880	62·2
55·28	0·05048	60·3
		59·1

Tabelle 10. $t = 15°$.
0·0625 $FeCl_3$.
0·0625 $\frac{SnCl_2}{2}$. 0·125 $\frac{BaCl_2}{2}$.

t	x	C_3
1·75	0·01376	47·1
4·36	0·02448	50·0
6·60	0·03000	52·3
10·51	0·03592	55·2
15·08	0·04000	57·0
18·18	0·04192	57·9
24·71	0·04480	59·4
30·00	0·04648	60·7
48·50	0·04948	58·4
		56·4

Der Zusatz einer 2fachen Menge von $\frac{CdCl_2}{2}$ folgt nun wiederum nicht dieser Gesetzmässigkeit und erhöht die Konstante bis auf 34·1.

Bei zweifachen Zusätzen weisen die Konstanten eine grössere Schwankung auf, immerhin kann man annehmen, dass das Geschwindigkeitsgesetz sich nicht verändert, d. h. die Reaktion bleibt eine solche dritter Ordnung.

Individuelle Besonderheiten der einfachen Ionen kommen auch hier nicht zum Vorschein.

Tabelle 11. $t = 15^\circ$.
0.0625 $FeCl_3$.
$0.0625 \frac{SnCl_2}{2}$. $0.1250 \frac{CdCl_2}{2}$.

t	x	C_3
1.61	0.01020	34.0
3.91	0.01784	31.4
5.81	0.02288	32.8
7.91	0.02656	32.7
12.70	0.03260	34.0
18.75	0.03708	34.4
28.25	0.04160	36.0
42.70	0.04516	35.9
54.03	0.04688	35.6
		34.1

Tabelle 12. $t = 15^\circ$.
0.0625 $FeCl_3$.
$0.0625 \frac{SnCl_2}{2}$. 0.3125 $NaCl$.

t	x	C_3
1.71	0.02632	148
4.40	0.03952	186
6.81	0.04388	193
9.23	0.04640	195
14.51	0.04912	184
21.35	0.05120	177
29.80	0.05248	163
40.85	0.05300	132
		172

Der 5fache Zusatz von $NaCl$ (Tabelle 12) vergrössert die Konstante dritter Ordnung bis zum Mittelwert 167, die Geschwindigkeitsmessung wird jedoch schwierig, da in diesem Falle $x = \frac{a}{2}$ (wobei x die Menge der reagierenden Substanzen, a die Menge der Ausgangssubstanzen bezeichnet) in 2 Minuten, ohne Salzzusatz in $16^1/_2$ Minuten erreicht wird.

Daher wurde zur Untersuchung der Wirkung von noch grösseren Zusätzen von $NaCl$ die Temperatur, bei der die Reaktion verläuft, auf 0° herabgesetzt. Die Versuchungsresultate sind aus den Tabellen 13 bis 21 ersichtlich.

Tabelle 13. $t = 0^\circ$.
0.0625 $FeCl_3$.
$0.0625 \frac{SnCl_2}{2}$.

t	x	C_3	C_2
4.15	0.00460	5.10	0.306
10.70	0.00828	3.93	0.228
21.16	0.01300	3.59	0.199
34.53	0.01664	3.18	0.168
61.88	0.02260	3.01	0.146
91.38	0.02728	3.01	0.136
122.38	0.03080	3.02	0.127
154.86	0.03360	3.04	0.120
199.96	0.03648	3.05	0.112
		3.05	

Tabelle 14. $t = 0^\circ$.
0.0625 $FeCl_3$.
$0.0625 \frac{SnCl_2}{2}$. 0.07812 $NaCl$.

t	x	C_3	C_2
3.46	0.00724	9.89	0.593
9.35	0.01108	6.53	0.369
19.31	0.01720	5.99	0.316
40.20	0.02532	5.81	0.271
64.78	0.03140	6.00	0.249
90.45	0.03520	6.00	0.228
110.71	0.03732	5.97	0.214
131.95	0.03940	6.13	0.207

Tabelle 15. $t = 0^o$.

0·0625 $Fe\,Cl_3$.

0·0625 $\frac{Sn\,Cl_2}{2}$. 0·15625 $Na\,Cl$.

t	x	C_3	C_2
2·20	0·00600	12·9	0·773
5·68	0·01092	10·5	0·596
11·95	0·01748	9·93	0·520
20·30	0·02360	9·97	0·478
34·68	0·02992	9·89	0·424
61·01	0·03684	10·3	0·376
(77·00)	(0·03940)	(10·5)	(0·354)
99·53	0·04204	10·7	0·330
159·05	0·04592	10·6	0·279
272·88	0·04988	11·0	0·232

Tabelle 16. $t = 0^o$.

0·0625 $Fe\,Cl_3$.

0·0625 $\frac{Sn\,Cl_2}{2}$. 0·3125 $Na\,Cl$.

t	x	C_3	C_2
1·65	0·00740	22·2	1·30
3·31	0·01240	21·5	1·20
5·38	0·01740	21·9	1·15
8·96	0·02300	21·5	1·04
15·75	0·03052	22·9	0·969
29·18	0·03788	23·9	0·844
(33·00)	(0·03940)	(24·5)	(0·827)
51·46	0·04408	26·1	0·744
84·50	0·04808	26·9	0·631
121·30	0·05008	25·7	0·532

Tabelle 17. $t = 0^o$.

0·0625 $Fe\,Cl_3$.

0·0625 $\frac{Sn\,Cl_2}{2}$. 0·46875 $Na\,Cl$.

t	x	C_3	C_2
1·76	0·01192	38·3	2·14
3·96	0·02092	40·7	2·03
6·20	0·02612	40·3	1·85
9·83	0·03248	43·4	1·76
16·08	0·03832	45·2	1·58
(17·8)	(0·03940)	(45·4)	(1·53)
25·66	0·04360	49·6	1·44
35·56	0·04668	52·6	1·33
60·63	0·05020	52·4	1·08
128·15	0·05392	52·0	0·785

Tabelle 18. $t = 0^o$.

0·0625 $Fe\,Cl_3$.

0·0625 $\frac{Sn\,Cl_2}{2}$. 0·6250 $Na\,Cl$.

t	x	C_3	C_2
1·71	0·01692	65·9	3·47
3·36	0·02512	68·0	3·20
5·06	0·03108	74·8	3.13
7·03	0·03532	78·1	2·96
(10·00)	(0·03940)	(80·9)	(2·73)
11·43	0·04128	85·9	2·72
17·45	0·04540	90·6	2·43
26·61	0·04880	95·3	2·14
40·36	0·05148	98·8	1·85
61·26	0·05360	108	1·57

Tabelle 19. $t = 0^o$.

0·0625 $Fe\,Cl_3$.

0·0625 $\frac{Sn\,Cl_2}{2}$. 0·9375 $Na\,Cl$.

t	x	C_3	C_2
1·61	0·02620	156	7·17
3·63	0·03808	196	6·87
(4·00)	(0·03940)	(202)	(6·82)
5·45	0·04320	223	6·57
7·43	0·04648	245	6·25
13·13	0·05128	293	5·32
19·66	0·05384	333	5·06
26·56	0·05516	353	4·53
34·16	0·05628	375	4·24
41·11	0·05700	399	4·03

Tabelle 20. $t = 0^o$.

0·0625 $Fe\,Cl_3$.

0·0625 $\frac{Sn\,Cl_2}{2}$. 1·2500 $Na\,Cl$.

t	x	C_3	C_2
1·78	0·03840	412	14·3
3·65	0·04696	532	13·9
5·76	0·05160	708	13·1
7·58	0·05348	794	12·5
9·51	0·05492	902	12·2
15·46	0·05716	1130	11·1
21·58	0·05828	1290	10·2
29·60	0·05900	1370	9·10

Tabelle 21. $t = 0^{\circ}$.

0.0625 $FeCl_3$.

0.0625 $\frac{SnCl_2}{2}$. 2.9230 $NaCl$.

t	x	C_3	C_2
1.65	0.05920	27700	174
3.66	0.06120	80800	206
5.78	0.06160	107000	189
20.95	0.06220	265000	158

Tabelle 22. $t = -10^{\circ}$.

0.0625 $FeCl_3$.

0.0625 $\frac{SnCl_2}{2}$. 2.5000 $NaCl$.

t	x	C_3	C_2
1.28	0.04552	1250	33.5
2.91	0.05420	2450	35.9
4.40	0.05668	3330	35.4
6.03	0.05800	4070	34.2
15.60	0.06100	14200	41.7

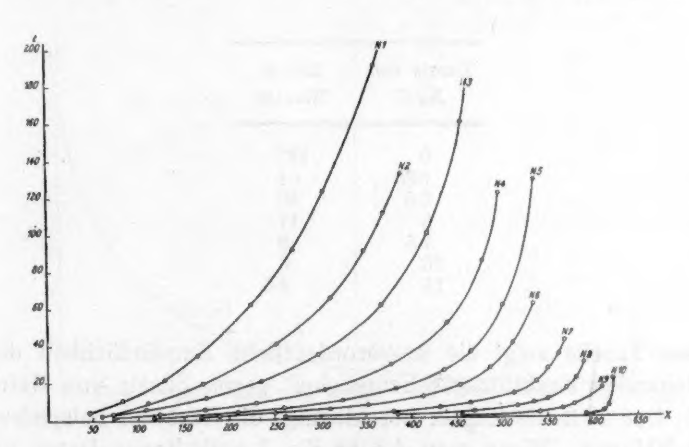


Fig. 1.

$N1$ = Versuch ohne Salzzusatz bei 0°
$N2$ = 1.25 facher Zusatz von $NaCl$ bei 0°
$N3$ = 2.0 „ „ „ „ „ „
$N4$ = 5 „ „ „ „ „ „
$N5$ = 7.5 „ „ „ „ „ „
$N6$ = 10 facher Zusatz von $NaCl$ bei 0°
$N7$ = 15 „ „ „ „ „
$N8$ = 20 „ „ „ „ „
$N9$ = 40 „ „ „ „ „ −10°
$N10$ = 46.8 „ „ „ „ „ 0°

Bei 0°, ohne Salzzusätze, erhält man befriedigende Konstanten, vom 3. bis 4. Versuch an. In den ersten Minuten geht ein gewisser Vorbereitungsprozess vor sich, der bereits bei der Reaktionsuntersuchung bei 15° angedeutet ist, hier jedoch sehr deutlich hervortritt.

Von 7.5 fachen Zusätzen an verändert die Reaktion sichtlich die Gesetzmässigkeit, nach der sie ohne Salzzusätze verlaufen war. Daher ist die Aufklärung des Einflusses von Natriumchloridzusätzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit mittels Vergleichung der Konstanten der einzelnen Versuche unmöglich.

Als Vergleichsmass kann die Zeit gewählt werden, die nötig ist, damit $x = \frac{a}{2}$ wird.

Indem man die Kurven in Fig. 1 durch eine im Punkte $x = \frac{a}{2}$ errichtete Senkrechte schneidet, erhält man diese Zeitabschnitte.

Zusätze, die grösser als das 15 fache sind, vergrössern die Reaktionsgeschwindigkeit so sehr, dass bereits die erste bei der Geschwindigkeitsmessung gemachte Probe $x > \frac{a}{2}$ ergibt. Daher endigen die in der folgenden Tabelle enthaltenen Daten mit dem 15 fachen Zusatz.

Zusatz von *Na Cl*	Zeit in Minuten
0	127
1·25	64
2·5	40
5	17
7·5	9
10	6
15	2·5

Diese Tabelle zeigt die ausserordentliche Empfindlichkeit der in Rede stehenden Reaktionsgeschwindigkeit gegen Zusatz von Natriumchlorid. Der 15 fache Zusatz beschleunigt die Reaktion beispielsweise um das 50 fache. Wenn man die in Fig. 1 enthaltenen Daten extrapoliert, so kann man sehen, dass der 20 fache Zusatz die Reaktionsgeschwindigkeit in runden Zahlen um das 200 fache vergrössert.

Das Gesetz, durch welches die Zusatzwirkung von Natriumchlorid ausgedrückt wird, ist auf Fig. 2 angegeben. Hier sind auf der Abszisse die *Na Cl*-Mengen in Äquivalenten, auf der Ordinate die Zeit in Minuten aufgetragen, die nötig ist, damit $x = \frac{a}{2}$ wird. Wie aus der erhaltenen Kurve, die sich asymptotisch der Abszisse nähert, zu ersehen ist, nimmt diese Zeit nicht proportional der Zusatzvergrösserung ab, sondern zunächst rascher, dann aber langsamer, indem sie in der gesättigten Natriumchloridlösung einen sehr geringen Grenzwert erreicht. Und in der Tat, der Zusatz von Natriumchlorid in einer Menge, die um 46·8 mal grösser ist als die verwandten Ausgangssubstanzen vergrössert die Reaktionsgeschwindigkeit so sehr, dass in 1·65 Minuten 95 % reagieren.

In der Veränderung des Gesetzes, nach dem die Reaktion verläuft, kann man eine gewisse Regelmässigkeit beobachten. Die Konstanten dritter Ordnung werden allmählich mit der Vergrösserung der Natriumchloridzusätze schlechter, während die Konstanten zweiter Ordnung besser werden. Dies tritt mit Deutlichkeit hervor aus den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Daten, deren erste Kolonne die Zahl darstellt, die angibt, um wievielmal mehr als die Ausgangssubstanzen Natriumchlorid hinzugegeben worden ist, während die zweite die Konstantenschwankungen dritter Ordnung, ausgedrückt in Prozenten, dar-

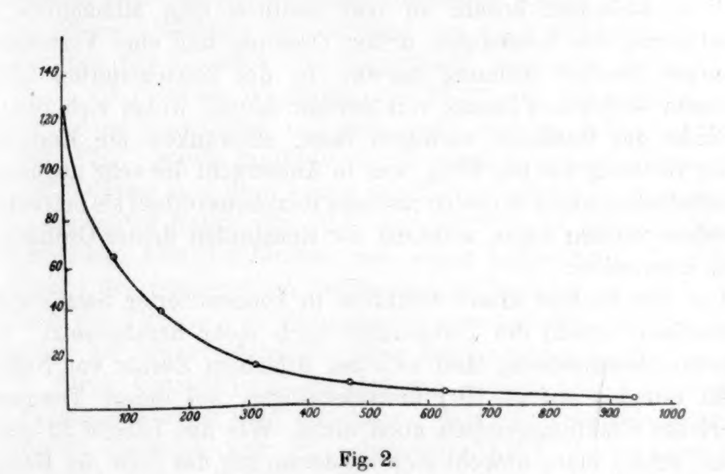


Fig. 2.

stellt und endlich die dritte Kolonne dasselbe für die Konstanten zweiter Ordnung angibt.

Die Veränderlichkeit der Konstanten in Prozenten wird berechnet nach dem Unterschied zwischen dem grössten und kleinsten Konstantenwert, bezogen auf den kleinsten Wert.

In einzelnen Versuchen erreicht x verschiedene Werte, wodurch das Bild ein wenig verdunkelt wird. Daher wurde die Berechnung der Konstantenveränderlichkeit, vom 1·25fachen bis zum 15fachen Zusatz, bis zu ein und derselben Grösse $x = 0{\cdot}03940$ ausgeführt, die den Endwert von x im Versuche mit dem kleinsten *NaCl*-Zusatz darstellt (Tabelle 13). Dadurch wird zwar in den rasch verlaufenden Versuchen die Zahl der einzelnen Proben vermindert, die Konstantenveränderlichkeit aber einem Vergleiche miteinander zugänglicher.

Zusatz von *Na Cl*	Veränderlichkeit von C_3 in $^0/_0{}^0/_0$	Veränderlichkeit von C_2 in $^0/_0{}^0/_0$
0	4·2	50
1·25	12	78
2·5	6·7	118
5	10	57
7·5	18	41
10	23	27
15	29	5·2
20	234	57
46·8	855	30

Vom 2·5fachen Zusatz an tritt deutlich eine allmähliche Verschlechterung der Konstanten dritter Ordnung und eine Verbesserung derjenigen zweiter Ordnung hervor. In der konzentrierten Lösung, bei einem 46·8fachen Zusatz von Natriumchlorid, wobei sich zwar nur das Ende der Reaktion verfolgen lässt, schwanken die Konstanten zweiter Ordnung nur um 30%, was in Anbetracht der sehr ungünstigen Versuchsbedingungen bei solch raschem Reaktionsverlauf als befriedigend angesehen werden kann, während die Konstanten dritter Ordnung um 855% schwanken.

Um den Verlauf dieser Reaktion in konzentrierter Salzlösung zu untersuchen, wurde die Temperatur noch mehr herabgesetzt. Diese Temperaturherabsetzung lässt sich bei 40fachem Zusatz von Natriumchlorid nur bis auf (-10^0) bewerkstelligen, bei dieser Temperatur gefriert das Reaktionsgemisch noch nicht. Wie aus Tabelle 22 ersichtlich ist, erhält man, obwohl sich wiederum nur das Ende der Reaktion verfolgen lässt, völlig befriedigende Konstanten zweiter Ordnung, die sich im ganzen um 7% verändern, während die Konstanten dritter Ordnung sich um 225% verändern.

Als entscheidenden Beweis für die Trimolekularität der betrachteten Reaktion sieht Noyes die Tatsache an, dass die äquivalenten Zusätze von $FeCl_3$ eine bedeutendere Beschleunigungswirkung haben als diejenigen von $SnCl_2$, wobei er von der Annahme ausgeht, dass, wenn wir es hier mit einer Reaktion zweiter Ordnung zu tun hätten, die Geschwindigkeiten die gleichen sein müssten, ob nun das Reaktionsgemisch zwei Äquivalente Eisen auf ein Äquivalent Zinn enthält oder umgekehrt.

Aus den Noyesschen Versuchsdaten ist ersichtlich, dass, wenn das Reaktionsgemisch aus

$$0{\cdot}1\,\frac{SnCl_2}{2} + 0{\cdot}05\,FeCl_3 = 0{\cdot}05\,\frac{SnCl_2}{2} + 0{\cdot}05\,FeCl_3 + 0{\cdot}05\,\frac{SnCl_2}{2}$$

besteht, die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Zinnchlorürüberschuss eine geringere ist, als wenn das Reaktionsgemisch aus

$$0{\cdot}05\,\frac{SnCl_2}{2}+0{\cdot}1\,FeCl_3=0{\cdot}05\,\frac{SnCl_2}{2}+0{\cdot}05\,FeCl_3+0{\cdot}15\,\frac{FeCl_3}{3}$$

sich zusammensetzt.

Wie festgestellt wurde, nimmt mit der Erhöhung der Ionenwertigkeit ihre positive Wirkung auf die Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion zu und zwar in verdünnten Lösungen für die Ionen Ba^{++} um zweimal mehr als die Wirkung einwertiger Ionen.

Die grössere Wirkung des Zusatzes von Eisenchlorid im Vergleich zu derjenigen des Zusatzes von Zinnchlorür lässt sich vielleicht einfach durch die grössere Wertigkeit des Fe^{+++} im Vergleich zu Sn^{++} erklären. Allerdings lassen sich hier nicht, wie im Falle Ba^{++}, K^{+}, Na^{+} und NH_4^{+}, solche einfache Beziehungen zwischen der beschleunigenden Wirkung und der Ladung des hinzugegebenen Ions aufstellen, da die chemische Natur von Sn^{++} und Fe^{+++} viel komplizierter ist, und ausserdem hier der Einfluss der wenig aufgeklärten Hydrolysenverhältnisse der reagierenden Substanzen zu berücksichtigen ist.

Nach der Theorie von Brönsted[1]) verschwinden die kinetischen Anomalien der Ionenreaktionen, wenn das als Lösungsmittel dienende Wasser durch konzentrierte Salzlösungen ersetzt wird. Von diesem Standpunkte aus muss man annehmen, dass die Trimolekularität der betreffenden Reaktion nur ein scheinbarer Effekt ist, während die wahre Natur dieser Reaktion eine bimolekulare ist und diese in konzentrierten Salzlösungen, wo ausserdem die Hydrolyse der reagierenden Substanzen bedeutend herabgesetzt ist, nach der zweiten Ordnung verläuft.

Die Brönstedsche Geschwindigkeitstheorie der chemischen Reaktionen besagt, dass die Reaktionen zwischen den gleichnamigen Ionen eine positive Einwirkung durch Salzzusätze erfahren. Diese Wirkung steigt mit der Wertigkeit der an der Reaktion beteiligten Ionen. Brönsted hat in der bereits zitierten Arbeit den qualitativen Beweis für die starke Empfindlichkeit der in Rede stehenden Reaktion gegen Zusätze von Neutralsalzen geliefert.

Nach seiner Theorie muss die Geschwindigkeit dieser Reaktion sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

---

[1]) Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Medd. **3**, Nr. 9 (1920); Trans. Chem. Soc. **119**, 574 (1921); Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 163 (1922).

$$h = KC^2_{Fe^{III}} \cdot C_{Sn^{II}} \cdot \frac{f_3^2 \cdot f_2}{f_8}$$

(wobei K die Geschwindigkeitskonstante, C die Konzentration und f den Aktivitätskoeffizient bezeichnet), falls diese Reaktion eine trimolekulare ist; stellt sie aber eine bimolekulare dar, so lässt sie sich entweder durch folgende Gleichung:

$$h = KC_{Fe^{III}} \cdot C_{Sn^{II}} \cdot \frac{f_3 \cdot f_2}{f_5}$$

oder durch

$$h = KCFe_2^{VI} \cdot CSn^{II} \cdot \frac{f_6 \cdot f_2}{f_8}$$

darstellen, wobei angenommen wird, dass im ersten Falle die die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses bestimmende Reaktion durch die Gleichung:

$$2\,Fe^{III} + Sn^{II} \rightarrow (2\,Fe, Sn)^{VIII}$$

und im zweiten Falle entweder durch die Gleichung

$$Fe^{III} + Sn^{II} \rightarrow (Fe, Sn)^{V}$$

oder, wenn man annimmt, dass das Ion Fe^{III} einen Komplex Fe_2^{VI} bildet, durch:

$$Fe_2^{VI} + Sn^{II} \rightarrow (Fe, Sn)^{VIII}$$

ausgedrückt wird.

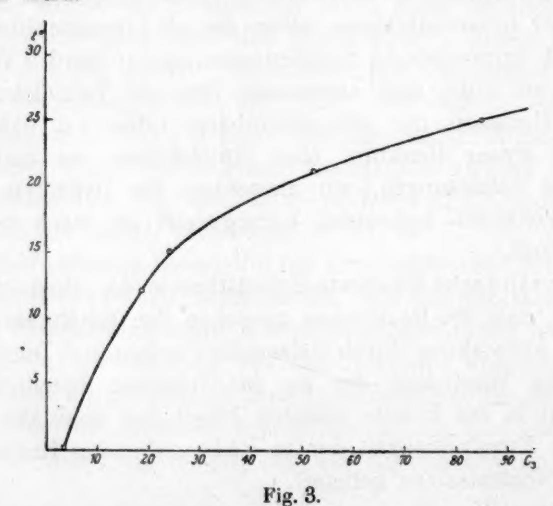


Fig. 3.

Die Aktivitätskoeffizienten 5- und um so mehr 6- und 8wertiger Ionen sind aber gegenwärtig unbekannt, weshalb es unmöglich ist, die gewonnenen Resultate mit der **Brönstedschen** Theorie quantitativ in Übereinstimmung zu bringen.

Neben der Aufklärung der Neutralsalzwirkung auf die betreffende Reaktion wurde auch nebenbei die Abhängigkeit der Geschwindigkeit derselben von der Temperatur studiert. Diese Abhängigkeit ist in den Tabellen 13, 23, 1, 24 und 25, sowie in Fig. 3 dargestellt, wo auf der Abszisse die mittleren Konstantenwerte dritter Ordnung, auf der Ordinate die Temperatur aufgetragen ist. Die Kurve zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sich nicht proportional der Temperaturerhöhung vergrössert, sondern zunächst langsam, dann, von 15° an, rascher.

Tabelle 23. $t = 12°$.

0·0625 $FeCl_3$. 0·0625 $\frac{SnCl_2}{2}$.

t	x	C_3
6·13	0·01772	19·8
21·20	0·03052	17·0
37·68	0·03752	17·9
51·50	0·04094	18·4
68·50	0·04412	19·7
100·38	0·04722	20·1
127·98	0·04874	19·6
		18·9

Tabelle 24. $t = 21°$.

0·0625 $FeCl_3$. 0·0625 $\frac{SnCl_2}{2}$.

t	x	C_3
1·46	0·01320	53·2
3·05	0·02048	50·9
4·55	0·02508	50·3
6·43	0·02928	50·6
9·88	0·03468	52·4
15·10	0·03940	53·6
24·83	0·04428	55·5
39·61	0·04760	53·6
63·03	0·05048	52·8
		52·5

Tabelle 25. $t = 25°$.

0·0625 $FeCl_3$. 0·0625 $\frac{SnCl_2}{2}$.

t	x	C_3
1·43	0·01680	77·9
3·03	0·02592	81·1
4·68	0·03140	83·6
6·65	0·03580	86·2
8·68	0·03880	87·8
14·20	0·04360	89·6
21·46	0·04680	88·6
29·45	0·04892	87·7
41·11	0·05080	85·4
		85·3

Salzzusätze bewirken eine Verkleinerung des Temperaturkoeffizienten, was aus der hier angeführten Tabelle ersichtlich ist.

NaCl-Zusatz in Mol/Liter	$\frac{C_3^{10^\circ}}{C_3^{0^\circ}}$
0	5·08
0·0625	4·97
0·125	4·86
0·3125	4·71

Diese Tatsache findet sich in Übereinstimmung mit dem von Lewis ausgesprochenen Satze: „That any agency which increases the velocity of the reaction diminshes the temperature coefficient of the velocity constant“.

Zusammenfassung.

1. Die Oxydationsreaktion von Zinnchlorür durch Eisenchlorid wird durch Zusätze von Neutralsalzen beschleunigt.

2. Die beschleunigende Wirkung der mit einer Ladung versehenen Ionen Na^+, K^+, NH_4^+ in verdünnten Lösungen ist gleich gross. Das doppelgeladene Ion Ba^{++} wirkt zweimal stärker. Folglich ist die beschleunigende Wirkung der Neutralsalze in verdünnten Lösungen nur von der Ionenladung abhängig.

Die beschleunigende Wirkung von $CdCl_2$ ist eine geringere und gehorcht nicht solchen einfachen Beziehungen.

3. Die Reaktionsordnung wird durch kleine Zusätze von Neutralsalzen nicht verändert.

4. Die durch Zusätze von Natriumchlorid hervorgerufene Reaktionsgeschwindigkeitszunahme wächst nicht proportional den Zusätzen, sondern zunächst rascher, dann langsamer, indem sie in der gesättigten Lösung einen Grenzwert erreicht.

5. Natriumchloridzusätze verwandeln allmählich die Reaktion dritter Ordnung in eine solche zweiter Ordnung und in den konzentrierten Natriumchloridlösungen verläuft die Reaktion nach der zweiten Ordnung.

6. Es wurde der Temperaturkoeffizient der Reaktion, sowie die Veränderung desselben infolge Natriumchloridzusätze festgestellt.

Charkow (Ukraine), Physik.-chem. Laboratorium für wissenschaftl. Forschung.

Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen.

I. Beschreibung einer Apparatur zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten leitender Lösungen.

Von

P. Walden, H. Ulich und Otto Werner.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 1. 25.)

In einer früheren Veröffentlichung[1]) hatten wir versucht, uns einen kritischen Überblick über die bisher vorliegenden Untersuchungen der Veränderung der Dielektrizitätskonstanten[2]) der Lösungsmittel bei wachsendem Zusatz von Elektrolyten zu verschaffen, und waren zu dem Ergebnis gekommen, dass auf diesem Gebiet, obwohl es schon seit 30 Jahren das Interesse vieler Forscher gefesselt hat, die widerspruchvollsten Resultate gezeitigt worden sind. Dies liegt an den entgegenstehenden grossen experimentellen Schwierigkeiten, die anscheinend von keinem der früheren Forscher hinreichend überwunden worden sind. Infolgedessen dürften einige Experimentatoren nicht einmal qualitativ richtige Resultate erhalten haben; in anderen Fällen ist aber die quantitative Genauigkeit bei weitem nicht gross genug, um die in sehr verdünnten Lösungen auftretenden Effekte zu erkennen, während bei konzentrierten Lösungen die Schwierigkeiten der Messung bald unüberwindlich werden.

---

[1]) Walden und Ulich, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 43 (1924), Nernst-Jubelband; siehe auch Walden und O. Werner, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 465 (1924).

[2]) Im nachstehenden wollen wir zur Abkürzung statt Dielektrizitätskonstante kurz DK oder D-Konstante (ε) schreiben.

Schon damals hatten wir darauf hingewiesen, dass die modernen physikalischen Hilfsmittel einzelne dieser Hindernisse — nämlich die Inkonstanz der zur Messung verwendeten Wellen und die starke Dämpfung bereits der Erregerkreise — verhältnismässig leicht zu beseitigen gestatten und somit eine neue Bearbeitung des Problems lohnend erscheinen lassen.

Es lässt sich voraussehen, dass die Ionen des Elektrolyten — ihre gleichbleibende Konstitution vorausgesetzt — dort die grösste Wirkung auf die DK des Lösungsmittels ausüben werden, wo ihre Kraftfelder am stärksten sind, d. h. in Medien niederer DK; in solchen wird aber auch infolge der starken Kraftwirkung der entgegengesetzt geladenen Ionen aufeinander bei gegebener Ionenkonzentration die Leitfähigkeit am geringsten sein. Man wird daher in Lösungsmitteln niederer DK eher Erfolge erzielen können, als z. B. im Wasser, da hier viel grössere Effekte zu erwarten und zudem die störenden Einflüsse der Leitfähigkeit nicht unerheblich zurückgedrängt sind. Andererseits vermag man aber auch aus solchen Messungen wichtige Rückschlüsse auf das Verhalten der wässerigen Lösungen zu ziehen, so dass wir hoffen konnten, durch diesen Kunstgriff das ganze interessante Problem mit einem Schlage nicht unwesentlich zu fördern. Beim Fortschreiten der Arbeit erkannten wir einerseits die Verbesserungsmöglichkeiten unserer Apparatur, andererseits eröffnete gerade der Feinverlauf der DK-Konzentrationskurven ungeahnte Perspektiven, so dass wir zu einer fortgesetzten Verbesserung unserer Hilfsmittel gedrängt wurden, die wohl auch jetzt noch nicht ihren Abschluss erreicht hat. Immerhin liegt jetzt eine Anordnung vor, die Änderungen der DK von $^1/_{1000}$ ihres Wertes bis zu spezifischen Leitfähigkeiten von $\varkappa \cong 10^{-4}$ hinauf (gegen Ende dieses Gebietes allerdings mit abnehmender Genauigkeit) sicher zu messen gestattet. Der Einfluss geringer Temperaturschwankungen setzt unsern Bestrebungen nach weiterer Erhöhung der Genauigkeit hier vorläufig eine Grenze; zudem ist das Bedürfnis darnach zunächst noch gering, da bereits jetzt ein sehr grosses Gebiet, das auch bis zu Medien wie Wasser hinaufreicht, zugänglich geworden ist und interessante Resultate geliefert hat und noch mehr verspricht. Ein weiteres Hinausschieben der Leitfähigkeitsgrenze wäre immerhin erwünscht und wird unsere nächste Aufgabe sein.

In vorliegender Veröffentlichung soll zunächst die von uns entwickelte Apparatur[1]) geschildert werden. Eine alsbald folgende zweite

[1]) Vgl. die Dissertation von O. Werner, Rostock 1925.

Arbeit wird die bisherigen Messresultate zusammenfassen. Wir glauben, den experimentellen Teil mit einiger Ausführlichkeit darstellen zu sollen, da derartigen Untersuchungen ein erhebliches physiko-chemisches Interesse zuzukommen scheint.

Was die anzuwendende Methode betrifft, so kann es sich von vornherein nur um eine solche handeln, die äusserst rasch wechselnde Schwingungen benutzt. Denn gleichviel, ob man die DK durch eine Messung der Wellenlängen erhält, wie bei der ersten Drudeschen Methode, oder nach einer Kraftwirkungsmethode, oder vermittels einer Brückenanordnung, oder nach einer Resonanzmethode, zu denen im Grunde auch die zweite Drudesche zu rechnen ist, in jedem Falle wird die Leitfähigkeit des Dielektrikums um so mehr elektrische Energie absorbieren und die rein elektrostatischen Effekte, die man zu beobachten wünscht, um so mehr stören, je seltener die Stromstösse wechseln.

Methoden, die nicht mit äusserst kurzen Wellen zu arbeiten gestatten, wie die Nernstsche, welche selbst in ihrer modernsten Ausgestaltung nach Joachim[1]) unter Wellenlängen von 300—400 m nicht herabzugehen gestattet, können daher unseres Erachtens nicht in Frage kommen. Die sonst sehr empfehlenswerte erste Drudesche Methode erfordert zu grosse Substanzmengen. Ernstlich erwogen wir die Anwendung der bequemen zweiten Drudeschen Methode, mit der Walden[2]) in Lösungsmitteln niederer DK bei steigender Elektrolytkonzentration so erhebliche Zunahmen der DK (bis zu 30—40%) fand. Doch lässt diese Methode nur eine sehr geringe Genauigkeit zu und hätte erheblich verfeinert werden müssen. Wir wandten uns daher nach einigen Versuchen in dieser Richtung dem modernsten Hilfsmittel zur Erzeugung ungedämpfter Wellen, der Elektronenröhre[3]) zu. Da mit den letzteren aber nur relativ lange Wellen leicht zu erzielen sind, mussten wir die spezielle Anordnung der zweiten Drudeschen Methode verlassen und uns einer Resonanzmethode (im engeren Sinne) zuwenden, wie sie schon von verschiedenen Seiten zur Bestimmung der D-Konstanten vorgeschlagen wurde. Wir zitieren

---

[1]) Ann. d. Physik **60**, 570 (1919).

[2]) Bull. Acad. Sc., Petersburg 1912, 305 und 1055. Im Auszug wiedergegeben bei Walden und Ulich, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 53 (1924).

[3]) Der entgegenkommenden Unterstützung, die uns hierbei von Seiten der Telefunkengesellschaft, besonders Herrn Dr. Meissner, zuteil wurde, sei auch an dieser Stelle mit Dankbarkeit gedacht.

Tank[1]), Falkenberg[2]), Theodortschick[3]), Lattey[4]). Der von uns endgültig verwendeten Methode am nächsten kommen die von Theodortschick und Lattey; Theodortschicks Methode hat jedoch den Nachteil, dass bei ihr das als Detektor dienende Thermokreuz direkt im Schwingungskreis liegt. Hierdurch werden die Schwingungen von vornherein sehr stark gedämpft. Auch Latteys Anordnung liess sich nicht direkt übertragen, da sie in der von ihm angegebenen Form nur für längere Wellen anwendbar ist. Zudem gibt Lattey nur eine Diskussion des Resonanzkreises, ohne näher auf den Erregerkreis einzugehen.

Das Hauptaugenmerk mussten wir zunächst dem Primär- oder Sendekreis zuwenden. Wie schon erwähnt, war es unser Bestreben, mit möglichst hohen Frequenzen zu arbeiten. Nun ist aber die Erzeugung kurzer Wellen mit Hilfe von Röhren mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Diese Schwierigkeiten liegen in der unvermeidlichen Selbstinduktion der Zuleitungen und der meist nicht unbeträchtlichen Eigenkapazität von Anodenblechen, Gitter und Glühfäden gegeneinander.

Nach der Thomsonschen Formel[5]) für die Eigenschwingung von Kondensatorkreisen

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{L \cdot C}}$$

ist die Frequenz ν (das ist die Schwingungszahl pro Sekunde) umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Kapazität C und der Selbstinduktion L, d. h. je kleiner Kapazität und Selbstinduktion sind, um so kürzer ist die Wellenlänge. Selbst bei Vermeidung jeglicher äusserer Kapazitäten und Selbstinduktivitäten ist also die Frequenz nicht über das durch die Eigenkapazität und Selbstinduktivität der Röhren nebst Zuleitungen gegebene Mass hinaus zu erhöhen.

Abgesehen von der Barkhausenschen Methode zur Erzeugung kurzer Wellen[6]), auf die hier jedoch nicht eingegangen werden kann, und von deren Anwendung wir absehen mussten, da uns keine geeigneten Spezialröhren hierfür zur Verfügung standen — wir beabsichtigen aber, ihre Anwendungsmöglichkeit noch zu studieren —, kommt

---

1) Physik. Zeitschr. **17**, 114 (1916).
2) Ann. d. Physik **61**, 145 (1920).
3) Physik. Zeitschr. **23**, 344 (1922).
4) Phil. Mag. **41**, 829 (1921).
5) Die Theorie der Schwingungskreise wird später (S. 197 ff.) noch in Kürze dargestellt.
6) Barkhausen und Kurz, Physik. Zeitschr. **21**, 1 (1920); Scheibe, Ann. d. Physik **73**, 54 (1924).

für den vorliegenden Zweck nur die Schaltung nach Holborn[1]) in Frage. Die mit dieser Schaltung zu erzielenden Wellen haben eine Länge von etwa 3—6 m.

Ehe wir nun auf die näheren Einzelheiten der Methode eingehen, seien noch einige Worte allgemeiner Natur vorausgeschickt. Das Prinzip einer jeden Resonanzmethode ist folgendes: Die Schwingungen werden im Primär- oder Sendekreis erzeugt. Diese erregen einen damit gekoppelten aus Kapazität und Selbstinduktion bestehenden Sekundär- oder Resonanzkreis. Ist die aus der Thomsonschen Formel folgende Eigenfrequenz des Resonanzkreises gleich der auftreffenden Frequenz, so entstehen im Sekundärkreis Schwingungen maximaler Amplitude, die durch einen mit einem Galvanometer oder dgl. in Verbindung stehenden Detektor angezeigt werden[2]).

Die Einstellung der Resonanzlage geschieht durch Veränderung der Kapazität des Resonanzkreises, d. h. mit Hilfe eines variablen Kondensators. Parallel zu diesem variablen Kondensator liegt der mit der zu messenden Flüssigkeit gefüllte Kondensator[3]). Die Kapazität eines Kondensators ist nun aber um so grösser, je grösser die DK des zwischen den Belegungen befindlichen Mediums ist. Die Kapazität ist somit ein direktes Mass für die DK. Hat man z. B. zuerst mit dem mit Luft gefüllten Kondensator auf Resonanz eingestellt und bringt dann ein Medium mit höherer DK zwischen die Belegungen, so muss die Kapazität des variablen Kondensators um einen äquivalenten, an einer Skala abzulesenden Teil vermindert werden. Eicht man das ganze System in absoluten Einheiten, so kann man auf diese Weise auch die absoluten Werte der DK erhalten. (Man muss hierbei jedoch auch die Kapazität der Zuleitungen usw. berücksichtigen.) Oder aber, man eicht den variablen Kondensator mit Hilfe von Flüssigkeiten bekannter DK und kann nun ohne Schwierigkeit die D-Konstanten der zu untersuchenden Flüssigkeit aus der Eichkurve entnehmen. Man erhält so natürlich nur relative Werte. So läuft die Bestimmung der D-Konstanten auf eine verhältnismässig einfache Kapazitätsvergleichung hinaus. Aus den vorstehenden Erläuterungen geht hervor, dass absolut konstante Frequenz der vom Sendekreis ausgestrahlten Schwingungen bei jeder Resonanzmethode die wichtigste Vorbedingung ist, mindestens

---

[1]) Zeitschr. f. Physik **6**, 328 (1921).

[2]) Von dem Einfluss der gegenseitigen Induktion der beiden Kreise, sowie von ihrer Dämpfung, die als Korrektionsglieder auftreten, sei hier abgesehen.

[3]) Wir bezeichnen im folgenden den ersteren mit „Messkondensator", den zweiten mit „Flüssigkeitskondensator".

von einer Eichung bis zur nächsten[1]). Auch die Amplitude darf keinen merklichen Schwankungen unterliegen, da sonst die Feststellung der Resonanzlage zur Unmöglichkeit wird. Bei Besprechung des Sendekreises werden wir noch auf diese beiden Faktoren zurückkommen.

Fig. 1 möge ein schematisches Bild der Anordnung geben. *I* und *II* bedeuten Primär- und Sekundärkreis, *III* ist der mit dem Galvanometer *G* in Verbindung stehende Detektorkreis. *T* ist ein Vakuumthermoelement, *F* der Flüssigkeitskondensator, *M* der variable Messkondensator.

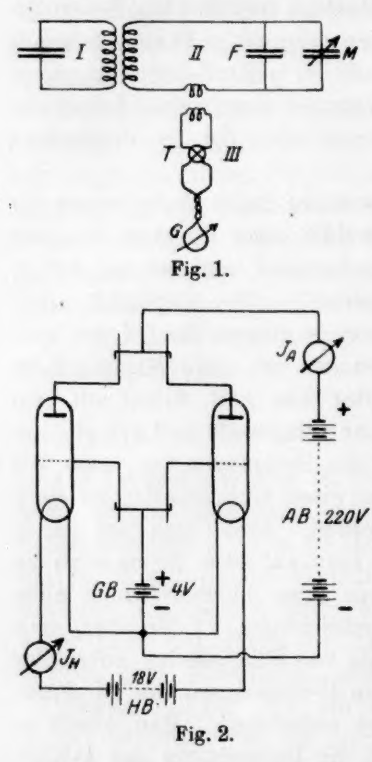


Fig. 1.

Fig. 2.

Wir kommen nun zu der Besprechung der einzelnen Teile der Apparatur.

I. Der Primärkreis.

Die Erzeugung der Schwingungen geschah, wie schon oben erwähnt, nach der Holbornschen Methode. Wir geben hier das Schaltungsschema wieder.

Es bedeutet in Fig. 2: *AB* Anodenbatterie, *GB* Gitterbatterie, *HB* Heizbatterie, J_A Milliampèremeter im Anodenkreis, J_H Ampèremeter im Heizstromkreis. Ferner war zur Kontrolle der Heizspannung ein in der Figur nicht gezeichnetes Voltmeter und ein Regulierwiderstand vorhanden. Vor den beiden Eintrittsstellen der unter hoher Spannung stehenden Leitung in die Apparatur lagen Sicherungen gegen etwaige Kurzschlüsse.

Das Charakteristische dieser Methode ist, dass bei ihr keinerlei erhebliche äussere Kapazitäten und Selbstinduktivitäten auftreten, dass vielmehr das gesamte schwingungsfähige System durch die verteilte Kapazität und Selbstinduktion der Zuleitungen und der Röhren selbst gebildet wird. Die beiden Röhren arbeiten im Gegentakt. An den Gittern und Anoden liegt je ein Paralleldrahtsystem, auf dem durch verschiebbare Brücken beliebige Drahtlängen abgegriffen werden können. Hierdurch wird eine Änderung der Wellenlänge innerhalb eines ge-

[1]) Diese Forderung trifft auch für die 2. Drudesche Methode zu, wird aber von ihr — in ihrer gewöhnlichen Ausbildung — nur sehr unzureichend erfüllt.

wissen Bereichs ermöglicht. Die Zuleitungen liegen an den Brückenmitten. Damit die Wellenlänge von der Heizung möglichst unabhängig ist, ist es zweckmässig, die Gitterleitung soweit zu verkürzen, dass der Anodenstrom ein Minimum wird.

Der Verkleinerung der Wellenlänge, etwa durch weitgehende Verkürzung der Anodenleitung, ist eine Grenze gesetzt durch folgende Tatsachen: bei derartig kurzen Wellen, wie den hier verwendeten, wirkt die vorhandene verteilte Kapazität und Selbstinduktion des Systems selbst als Rückkoppelung; die dauernde Aufrechterhaltung der Schwingungen hängt von dem Festigkeitsgrade der Rückkoppelung ab. Dieser aber wird durch Verkürzung der Anoden- und der Gitterleitung vermindert. Wird hier ein gewisser Wert unterschritten, so können die Schwingungen nicht mehr fortbestehen.

In geringem Masse kann man die Kapazität des Systems und damit die Wellenlänge dadurch vermindern, dass man die Sockel von den Röhren abnimmt und die Zuleitungen in Form von Kupferbändern bis dicht an die Einschmelzstellen heranführt.

Das Gitter erhielt bei unserer Anordnung eine positive Vorspannung von 4 Volt. (Wir fanden, dass die Intensität der Schwingungen in hohem Masse von der Güte der Gitterakkumulatoren abhängig ist.) Die beiden Röhren waren zwei RS 1 II-Röhren der Telefunken-A. G. Der Heizstrom betrug 2·8 Amp. Unter diesen Umständen floss bei einer Anodenspannnung von 220 Volt ein Anodenstrom von etwa 50 Milliamp.[1]).

Die Spannungsverteilung längs der Drahtleitungen kann mit Hilfe eines in einen Drahtring eingefügten Glühlämpchens nachgewiesen werden. An den Brückenmitten liegt ein Spannungsbauch. Hier leuchtet das Lämpchen am hellsten auf.

Die Wellenlänge wurde bei unseren bisherigen Arbeiten auf 4·5 m eingestellt. Sie wurde mittels einer induktiv gekoppelten, ausgespannten Doppeldrahtleitung gemessen. Der Abstand der beiden Drähte betrug 2 cm. Die Spannungsbäuche konnten mühelos mit einem kleinen Lämpchen festgestellt werden, wie sie für medizinische Zwecke hergestellt werden. Auf die Drahtleitung gehängt, leuchtete es an den Spannungsbäuchen hell und scharf auf. Der Abstand zwischen zwei Stellen maximalen Leuchtens beträgt $^1/_2$ Wellenlänge.

Genauer kann man die Wellenlänge mit Hilfe irgend eines Detektors, z. B. eines Thermoelements feststellen, doch war eine grössere Genauigkeit für den vorliegenden Zweck nicht erforderlich.

---

[1]) Die Anodenstromstärke ist auch abhängig von den Widerständen im Anodenstromkreis, die bei uns, da wir Kohlenfadenlampen als Sicherungen verwandten, hoch waren.

Was die Konstanz der von einem solchen Schwingungskreis erzeugten Wellen betrifft, so gilt hier dasselbe, wie von jeder Röhrensendeanordnung. Die Frequenz der Schwingungen ist zwar in der Hauptsache durch die konstanten Bestimmungsgrössen des Kreises: Kapazität, Selbstinduktion und Dämpfungskonstante gegeben, hängt aber daneben nicht unerheblich von der Heizstromstärke und der Anodenspannung ab. Die Amplitude der Schwingungen wird durch die beiden letztgenannten Faktoren ganz vorwiegend bestimmt. Da, wie wir schon oben bemerkt hatten, Konstanz der Schwingungsfrequenz und -amplitude die wichtigste Voraussetzung einer jeden Resonanzmethode ist, muss man also für konstante Heizung und Anodenspannung Sorge tragen. Die erstere ist gewährleistet, wenn man Akkumulatoren genügend grosser Kapazität verwendet (in unserem Falle also möglichst $>$ 100 Amp.-Std.), und zwar neue oder jedenfalls tadellos erhaltene. Eine konstante Anodenspannung erhält man am besten durch Akkumulatoren (die Akkumulatorenfabrik A.-G. stellt Anodenbatterien der erforderlichen Kapazität her). Anodentrockenbatterien sind bei so starken Anodenströmen (0·05 Amp.) wie sie hier benötigt werden, nicht zu empfehlen. Wir haben für den grössten Teil unserer bisherigen Versuche die Anodenspannung dem städtischen Gleichstromnetz entnommen. Zum Schutz gegen hochfrequente Schwingungen, die mitunter in die städtische Leitung gelangen (von Lichtbögen der Strassenbahn u. a.), bedienten wir uns eines Drosselsatzes von Siemens & Halske. Bei fortschreitender Verfeinerung der Apparatur machten sich jedoch allmählich die Spannungsschwankungen des Stadtstromes so störend bemerkbar, dass wir schliesslich nur noch an wenigen Tagesstunden beobachten konnten, und auch da oft die Messungen abbrechen mussten[1]).

Das ganze Sendesystem darf nur an einer Stelle geerdet sein. Benutzt man also die städtische Leitung und ist deren einer Pol geerdet, so ist es höchst wichtig, die Heiz- und Gitterbatterie erdschlussfrei aufzustellen und die Zellen sehr oft abzuwischen. Arbeitet man nur mit Akkumulatoren, so kann man die Stelle des Systems erden, die man als die günstigste erprobt hat, und muss dann darauf achten, dass nicht noch anderweit Erdschlüsse auftreten.

---

[1]) Erwähnt sei noch, dass sich nach Schliessung des Stromkreises die Frequenz nicht sofort auf ihren festen Wert einstellt, sondern sich zunächst allmählich infolge der negativen Aufladung der Glaswandung durch die auf sie auftreffenden Elektronen ändert. Es empfiehlt sich daher, erst etwa 5 Min. nach Inbetriebsetzung der Röhren zu messen.

II. Der Resonanzkreis.

Der zweite Teil der Apparatur ist der Resonanzkreis; er besteht aus Kapazität und Selbstinduktion.

Wie schon eingangs erwähnt, erlaubt es das Arbeiten mit Elektronenröhren eine grosse Messgenauigkeit zu erzielen. Die genaueste Methode ist in einem solchen Falle zweifellos eine Schwebungsmethode. Das Prinzip ist hier, dass ausser dem Generatorkreis und dem Resonanzkreis noch ein dritter Schwingungskreis vorhanden ist, der dem Resonanzkreis Schwingungen von etwas kleinerer oder grösserer Amplitude überlagert, so dass Schwebungen oder Interferenzen im hörbaren Gebiet entstehen. Man stellt den Resonanzkreis nun entweder auf Schwebungsfreiheit ein, oder man misst, wie z. B. Herweg[1]), die Zahl der Schwebungen mit der Stoppuhr. Mit Hilfe einer solchen Schwebungsmethode kann man, wie z. B. Falkenberg (loc. cit.), noch Kapazitätsänderungen von der Grössenordnung 10^{-8} messen.

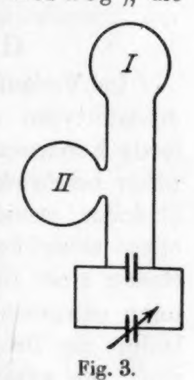


Fig. 3.

Die Anwendung einer Interferenzmethode ist indessen an das Gebiet der mittleren und langen Wellen gebunden, denn die Empfindlichkeit dieser Methode nimmt um so mehr zu, je grösser die Frequenzen werden, mit denen man arbeitet. Bei den sehr kurzen Wellen, mit denen wir zu arbeiten genötigt waren, musste diese Methode ganz ausscheiden. Die Empfindlichkeit wäre so gross gewesen, dass Einflüsse viel geringerer Grössenanordnung, als die hier zu untersuchenden, noch innerhalb des Messbereiches gelegen hätten. Wir verwendeten daher eine einfache Resonanzmethode, die zudem apparativ erheblich weniger kompliziert ist.

Bei unserer Anordnung ist folgendes hervorzuheben: Um innerhalb des Resonanzbereiches zu bleiben, mussten entsprechend der Thomsonschen Formel

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{L \cdot C}}$$

bei den verwendeten hohen Frequenzen Kapazität und Selbstinduktion des Resonanzkreises sehr klein gehalten werden. Die schematisierte Anordnung der Fig. 3 erwies sich als besonders zweckmässig. Die Selbstinduktion des Schwingungskreises wurde gebildet durch zwei einfache Drahtringe *I* und *II*, die in der gezeichneten Form mit dem

[1]) Verh. d. D. Physik. Ges. **21**, 572 (1919).

Messkondensator verbunden waren. Sie bestanden aus 2·0 mm starkem emailliertem Kupferdraht. Der Ring *I* diente zur Koppelung mit dem Sendekreis, während der Ring *II* die Koppelung mit dem Detektorkreis vermittelte. Der Durchmesser der Ringe betrug etwa 7 cm. Der Ring *I* befand sich senkrecht über dem Ende der Anodenleitung in einem festen Koppelungsabstand von etwa 10 cm. Die Koppelung muss hier möglichst lose sein, damit der Resonanzkreis keine beträchtlichen Rückwirkungen auf den Sendekreis ausübt. Da sich nämlich während einer Messungsreihe die Dämpfungskonstante des Resonanzkreises dauernd ändert, könnte dadurch bei enger Koppelung merkliche Verstimmung des Sendekreises und damit Verlagerung des Resonanzpunktes herbeigeführt werden.

III. Beschreibung des Messkondensators.

Im Verlaufe der bisherigen Arbeiten sind im ganzen drei Kondensatortypen zur Verwendung gelangt. Von diesen gestattete der letzte Kondensator die genauesten Messungen. Er soll im folgenden näher beschrieben werden. Die beiden ersten Kondensatoren waren einander prinzipiell völlig gleich, während der dritte Kondensator etwas abweichend davon konstruiert war. Der erste war nach dem Muster eines Drehkondensators gebaut, indem bei ihm zwei Kreissektoren entsprechender Grösse gegeneinander verdreht wurden. Hierbei konnte der Drehungswinkel an einer Skala mit Nonius abgelesen werden. Die zweite Kondensatortype war nur insofern abweichend gebaut, als die Platten nicht mehr gegeneinander verdreht, sondern gegeneinander verschoben wurden. Gegenüber dem ersten Kondensator hatte sich die Messgenauigkeit etwa verdreifacht. Beim dritten Kondensator endlich geschah die Veränderung der Kapazität durch Einschieben einer Glasplatte zwischen die beiden feststehenden Kondensatorplatten. Die Messgenauigkeit war wiederum doppelt so gross wie beim zweiten Kondensator.

Der dritte Kondensator war folgendermassen konstruiert (Fig. 4). Auf einer starken Hartgummiplatte montiert, stehen die beiden Kondensatorplatten einander in einem Abstande von einigen Millimetern in horizontaler Stellung gegenüber. Dieser Abstand kann zwecks Veränderung der maximalen Kapazität innerhalb gewisser Grenzen mit Hilfe von Stellschrauben variiert werden. Die Plattengrösse beträgt $2 \times 1{\cdot}5$ cm. Zwischen diesen beiden Platten ist ein Glasplättchen von 0·8 mm Dicke und entsprechender Fläche verschieblich angebracht. Es ist in ein T-förmiges Messingstück eingelassen, das in einer ebenso geformten

Aussparung eines Hartgummiblocks gleitet. Die Vorwärtsbewegung des Glasplättchens erfolgt mit Hilfe einer Schraubenspindel, die mit einem Gewinde von 1 mm Ganghöhe versehen ist. Diese greift an dem T-förmigen Messingstück an. Koaxial ist auf ihr eine in 100 Teile geteilte Trommel angebracht, deren ganze Umdrehungen an einem Millimeterstabe abgelesen werden können. Bei einer Ganghöhe von 1 mm im Gewinde entspricht somit die Umdrehung von einem Skalenteil einer Vorwärtsbewegung der Glasplatte um $^1/_{100}$ mm. Als rücktreibende Kraft wirkt eine der Schraubenspindel auf der anderen Seite gegenüberstehende ebenfalls an dem Messing-T-Stück angreifende Feder. Die Fig. 4 zeigt den Apparat im Querschnitt[1]).

Die Änderung der maximalen Kapazität des Kondensators (bei voll eingeschobener Glasplatte) kann leicht durch Veränderung des

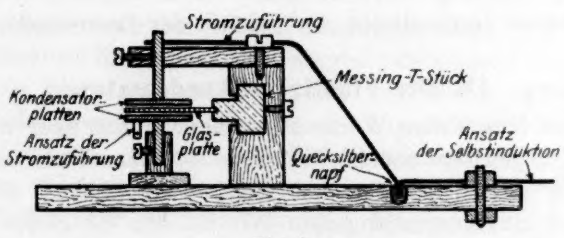


Fig. 4.

Abstandes der beiden Belegungen bewerkstelligt werden. Die Messgenauigkeit nimmt zu mit der Vergrösserung des Plattenabstandes einerseits und mit der Verminderung der Dicke der Glasplatte andererseits, da eine gleiche Verschiebung eine um so geringere Veränderung der Kapazität bewirkt, je dünner die Glasplatte, bzw. je grösser der Abstand der Kondensatorplatten ist. Der Erhöhung der Messgenauigkeit ist jedoch eine Grenze gesetzt durch die gleichzeitig zunehmende Verflachung der Resonanzkurve im Resonanzpunkt.

Für die Bestimmung von D-Konstanten unterhalb von $\varepsilon = 10$ betrug die maximale Kapazität des Kondensators etwa 5 cm. Die Drehung der Schraubenspindel erfolgt mit Hilfe einer Stangenübertragung aus etwas mehr als 1 m Entfernung, um kapazitative Einflüsse der Experimentierenden zu vermeiden. Die Ablesung an der Trommel geschieht dann am besten mittels Fernrohrs. Den Apparat (Sende- und Resonanzkreis, eventuell sogar die Akkumulatorenbatterien) durch

[1]) Der Kondensator wurde von Herrn Universitätsmechaniker Fischer in Rostock gebaut und kann von demselben bezogen werden.

Metallwände gegen den Experimentierenden und die Umgebung abzuschirmen — wie dies bei den feinsten Messungen nicht zu vermeiden ist — wurde bisher nicht als nötig befunden.

Die Zuleitung des Stromes zu den Kondensatorplatten erfolgte durch starke Kupferdrähte, die an den Platten fest angelötet waren. Die Enden dieser Drähte mündeten in kleinen Quecksilbernäpfen, in welche der Flüssigkeitskondensator eingehängt werden konnte (siehe weiter unten). Hier waren auch die Enden der Selbstinduktion angeschlossen. Es ist notwendig, die Energieverluste des Kreises infolge Ohmscher Widerstände auf ein Minimum herabzudrücken, um eine scharfe Resonanzkurve zu erhalten. Wegen des sogenannten Hauteffektes setzen Metalldrähte solchen hochfrequenten Strömen einen weit höheren Widerstand entgegen, als dem gewöhnlichen Wechsel- oder Gleichstrom. Auch grössere Metallmassen in unmittelbarer Nähe des Resonanzkreises verminderten die Schärfe der Resonanzkurven[1]).

IV. Der Flüssigkeitskondensator.

Es seien hier einige Worte allgemeiner Natur über die bei derartigen Messungen verwendeten Flüssigkeitskondensatoren eingeschaltet.

Für die beste und einwandfreieste Form halten wir die von Nernst (loc. cit.) vorgeschlagene. Wir müssen an dieser Stelle auf die anscheinend viel zu wenig beachteten Ausführungen von Nernst[2]) verweisen, in denen er die verschiedenen möglichen Formen von Flüssigkeitskondensatoren bespricht.

Abzulehnen sind nach Nernst von vornherein Kondensatoren, die Gefässen zur Bestimmung der Leitfähigkeit nachgebildet sind. Diese sind meist in der Weise konstruiert, dass die Zuleitungsdrähte zu den Enden der Elektroden in Glas eingeschmolzen sind, und dass dies System dann wieder in die zu messende Flüssigkeit eintaucht: „Dann bilden sich an den Flüssigkeitsteilen, die die Glasumhüllungen umgeben, verhältnismässig starke kondensatorische Ladungen aus, die durch das Schema

Leitendes Platin	Dielektrikum Glas	Leitende Flüssigkeit	Dielektrikum Glas	Leitendes Platin

sofort verständlich werden, die aber mit der DK der Flüssigkeit in keiner Beziehung stehen.“ Unter diese Kategorie von nach Nernst

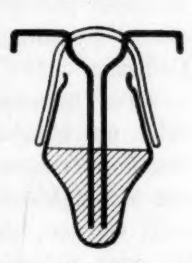
[1]) Der wichtigste dämpfende Einfluss ist der des induktiv gekoppelten Thermokreuzes. Vgl. hierüber S. 192, Anmerkung.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 633 (1894).

zu verwerfenden Gefässen fallen auch die von Drude bei den Messungen (nach seiner 2. Methode) verwandten Kölbchen. Auch hier tritt die beanstandete Kombination Platin, Glas, leitende Flüssigkeit auf, wie aus Fig. 5 leicht zu ersehen ist. (Immerhin bleiben die Fehler bei dieser Form gering, vor allem wenn man es mit sehr schlecht leitenden Lösungen zu tun hat.) So kommt Nernst schliesslich zu der bekannten Form seines Kondensators, bei dem die äussere Belegung zugleich als Trog dient, in den die obere Platte hineinragt. Zum Schluss fasst Nernst seine Betrachtungen in die Worte zusammen: „Allgemein kann man sagen, dass nur solche Kondensatoren einwandfrei gebaut sind, bei denen nirgends ein Schneiden der galvanischen Stromlinien und der elektrostatischen Kraftlinien stattfindet, sondern beide durchaus parallel verlaufen."


Fig. 5.

Leider konnten wir bei unseren Messungen nicht den Nernstschen Kondensator verwenden, da seine Kapazität zu gross ist, und über den uns durch unsere Wellenlänge vorgeschriebenen Kapazitätsbereich hinausgeht. Anderenfalls hätten wir seine Dimensionen so weit verringern müssen, dass das Arbeiten damit sehr erschwert worden wäre. So waren wir genötigt, auf eine bereits von Drude vorgeschlagene, später auch von Fürth[1]) zur Anwendung gebrachte Form zurückzugehen. Diese vermeidet das Zusammentreffen der drei beanstandeten Materialien, indem die als Elektroden dienenden starken Platindrähte wohl in den Glasdeckel eingeschmolzen sind, dann aber frei die Flüssigkeitsoberfläche durchsetzen, so dass diese nicht mit der Schmelzstelle in Berührung kommt.


Fig. 6.

Nach einer Reihe von Versuchen blieben wir endlich bei der in Fig. 6 gezeichneten Form stehen. Die Grösse entspricht ungefähr der natürlichen Grösse.

Wie aus der Fig. 6 zu ersehen ist, besteht das Gefäss aus zwei Teilen: einem zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmten Glaskölbchen und einer genau aufgeschliffenen Glashaube[2]). In diese sind die beiden als Kondensatorbelegungen dienenden etwa 2 mm starken und

[1]) Ann. d. Physik **70**, 63 (1923).

[2]) Anfangs verwendete Hartgummi- oder Holzdeckel erwiesen sich nicht als zweckmässig, da sie unter der Einwirkung der organischen Lösungsmittel einer Quellung unterworfen sind, die Kapazitätsänderungen und andere Störungen im Gefolge hat.

4 cm langen Platinstifte eingeschmolzen. Der Abstand der beiden Elektroden beträgt etwa 3 mm. Da es sich um verhältnismässig starke und kurze Drähte handelt, die zudem fest eingeschmolzen sind, so ist eine unerwünschte Veränderung ihres Abstandes, die eine Veränderung der Kapazität bewirken und somit zu Fehlern Anlass geben würde, nicht möglich. Die beiden Elektroden tauchen etwa zur Hälfte in die Flüssigkeit ein. Wichtig ist, dass bei allen Messungen die gleiche Höhe des Flüssigkeitsstandes eingehalten wird, da ja von diesem die Kapazität des Kondensators in weitgehendstem Masse abhängig ist. Dies gilt natürlich um so mehr, je höhere DK die Flüssigkeit besitzt. Dies wurde dadurch erreicht, dass das Einfüllen der Flüssigkeit immer mit der gleichen Pipette vorgenommen wurde; zudem war das Flüssigkeitsgefäss an der Stelle, wo sich das Flüssigkeitsniveau befand, mit einer auch aus der Figur zu ersehenden Erweiterung ausgestattet, so dass geringe Änderungen im Flüssigkeitsquantum nur äusserst geringe Niveauänderungen bewirken konnten. Die Menge der eingefüllten Flüssigkeit betrug 2 ccm bzw. 5 ccm bei einem zweiten Gefäss.

Die herausragenden Enden der Elektroden sind, wie die Figur zeigt, umgebogen und tauchen in Quecksilbernäpfchen, die mit dem Messkondensator in paralleler Schaltung verbunden sind. So konnte der Flüssigkeitskondensator leicht herausgenommen und wieder eingesetzt werden, ohne dass unkontrollierbare Änderungen in der Kapazität oder Selbstinduktion eintreten konnten. In vielen Fällen noch praktischer ist eine Gefässform, bei der die Elektroden in das Kölbchen selbst (aber natürlich über der Flüssigkeitsoberfläche) eingeschmolzen sind. Man vermeidet dann Änderungen der Benetzungshöhe, die etwa durch verschieden festes Aufsetzen der Haube hervorgerufen werden könnten. Die Haube kann dann mit 1 oder 2 Tuben versehen werden, so dass man auch in sauerstofffreier Atmosphäre arbeiten kann.

Gewisse nicht völlig zu umgehende Schwierigkeiten entstehen bei diesen Formen des Kondensators durch ungleichmässige Benetzung der Elektroden und nachträgliches Klettern der Flüssigkeit an ihnen. Doch sind diese Fehler nur gering und können weitgehend herabgedrückt werden durch sorgsame Reinhaltung der Elektroden und einiges Warten vor Beginn der Ablesung, bis die Flüssigkeit zum Stillstand gekommen ist. Da die Kapazität des gefüllten Flüssigkeitskondensators bei gegebener Wellenlänge einen gewissen Wert (bei uns ~ 5 cm) nicht überschreiten darf, ist man bei hohen D-Konstanten gezwungen, die

Elektroden entweder weiter auseinanderzusetzen oder sie nur wenig in die Flüssigkeit eintauchen zu lassen[1]).

Nernst weist (loc. cit.) darauf hin, dass bei dielektrischen Messungen sich auch die Glasumhüllung mit der DK etwa 5 bis 7 an der dielektrischen Leitung beteiligt. Er gibt als Beleg eine kleine Tabelle, aus der zu ersehen ist, dass bei einem engen Glasgefäss die DK der Flüssigkeit (sofern sie grösser als die des Glases) absolut kleiner gefunden wird, als bei einem weiten Gefäss. Aus diesem Grunde gestaltet er ja auch die Wandung seines Gefässes als Kondensatorbelegung selbst aus.

Diese Bedenken sind nur stichhaltig, wenn es sich um absolute Messungen handelt. Da aber unsere Messungen nur relativ sind, indem sie auf in das gleiche Gefäss eingefüllte Eichflüssigkeiten mit bekannter DK bezogen werden, kommen sie bei uns nicht in Frage.

Die notwendige Temperaturkonstanz erreichten wir bisher dadurch, dass wir die Zimmertemperatur konstant hielten und die Flüssigkeiten auf die gleiche Temperatur einstellten. Die Anbringung eines Flüssigkeitsthermostaten rings um das Messgefäss erscheint wegen der kapazitativen Einflüsse sehr schwierig. Wechselnder Stand der Thermostatenflüssigkeit, wechselnder Ionengehalt derselben führt zu sehr groben Fehlern. Doch beabsichtigen wir demnächst auch diese Frage näher zu untersuchen, um insbesondere Messungen bei höherer Temperatur zu ermöglichen.

V. Der Detektorkreis.

Als Detektor diente ein von den Physikalischen Werkstätten A.-G. in Göttingen hergestelltes Vakuumthermoelement. Dies ist ein sehr weitgehend evakuiertes, birnenförmig gestaltetes Glasgefäss. Im Inneren befindet sich, in die Wandung eingeschmolzen, das aus je einem sehr dünnen Eisen- und Konstantandrähtchen bestehende Thermokreuz.

Die Fig. 7 gibt das Schaltungsschema wieder.

Vakuumthermoelemente haben zwar eine etwas geringere Empfindlichkeit als Kristalldetektoren, doch besteht ihr grosser Vorteil in der absoluten Konstanz des gelieferten Thermostromes. Hinsichtlich der Literatur über Vakuumthermoelemente verweisen wir auf Brandes[2])

---

[1]) Eine nennenswerte Dämpfung durch Strahlung ist auch bei verhältnismässig „offenen“ Kondensatoren noch nicht zu befürchten, solange man nicht zu erheblich kürzeren Wellen übergeht. Man darf also ruhig die Kondensatorplatten oder die Elektroden zentimeterweit auseinander nehmen.

[2]) Physik. Zeitschr. 6, 503 (1905).

sowie auf Voege[1]) und ferner auf das bekannte Lehrbuch von Zenneck[2]).

Zum Schutz gegen äussere Temperatureinflüsse befand sich das Thermoelement in einem mit Watte gefütterten Kasten. Das eine Drähtepaar des Thermokreuzes führte über eine verdrillte Leitung zu einem empfindlichen Spiegelgalvanometer, während das andere Drähtepaar über einen doppelten Drahtring kurz geschlossen war. Dieser Drahtring vermittelte die Koppelung mit dem Sekundärkreis[3]).

Die einfallenden Schwingungen erzeugen an der Kreuzungsstelle einen Thermostrom, der auf das Spiegelgalvanometer übertragen wird. Im Resonanzfalle gibt das Galvanometer einen maximalen Ausschlag.

In die Galvanometerleitung war ein variabler Spannungsteiler in Form eines geeignet geschalteten Schiebewiderstandes eingefügt. Dieser hatte folgende Bedeutung: Der Detektor war ständig relativ eng mit dem Sekundärkreis gekoppelt. Die Folge war im Resonanzfalle ein so starker Galvanometerstrom, dass das Instrument zu weit ausschlug; um diesen Galvanometerstrom so weit zu verringern, dass die Ablesung ausgeführt werden konnte, war der Spannungsteiler eingeschaltet. Nimmt mit zunehmender Konzentration der Lösungen auch die Leitfähigkeit zu, so wird die Energie der Schwingungen im Resonanzkreis immer mehr absorbiert, damit nimmt auch der Thermostrom ab. Dieser Abnahme entsprechend wird dann die abgezweigte Spannung immer weiter vermehrt, bis schliesslich bei den höchsten noch zu messenden Elektrolytkonzentrationen die volle vom Thermokreuz gelieferte Spannung am Galvanometer lag.

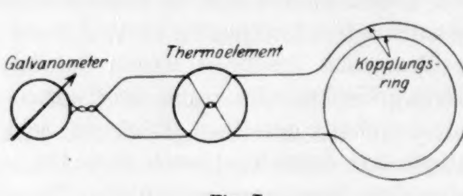


Fig. 7.

Diese Anordnung hat den Zweck, dass eine Verengerung der Koppelung, die ja im vorliegenden Fall auch möglich gewesen wäre, die aber

[1]) El.-techn. Zeitschr. 1906, S. 467.

[2]) Zenneck, Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie.

[3]) Bei dieser Koppelung ist das Übersetzungsverhältnis (gegeben durch die Zahl der Windungen auf der Detektorseite, dividiert durch die auf der Seite des Resonanzkreises) so zu wählen, dass einerseits die dämpfende Rückwirkung des Thermokreuzwiderstandes auf den Resonanzkreis möglichst gering, andererseits der durch das Thermokreuz fliessende Strom doch nicht zu schwach wird. Der erstere Gesichtspunkt führt zu einer Vergrösserung des Quotienten, der letztere setzt dieser eine Grenze. Wir fanden durch Ausprobieren das Verhältnis 2:1 am günstigsten.

infolge der veränderten gegenseitigen Induktion zu einer Veränderung der Eigenfrequenz des Resonanzkreises Anlass gegeben hätte, während der Messreihe vermieden wird. Es wird eben immer mit möglichst enger Koppelung zwischen Sekundär- und Detektorkreis gearbeitet.

Die Ablesung des Galvanometers erfolgte in bekannter Weise mit Fernrohr und Skala. Eine besondere Eichung des Thermoelements war nicht erforderlich, da nur der Resonanzpunkt und die Kondensatorstellung in diesem Resonanzpunkte abgelesen zu werden brauchte.

VI. Gang der Messungen.

Die Messung der D-Konstanten der Salzlösungen mit Hilfe der beschriebenen Apparatur wurde in folgender Weise vorgenommen:

Zunächst musste der Kondensator mit Eichflüssigkeiten bekannter DK geeicht werden. Hierzu wurden teils die von Drude[1] als Eichflüssigkeiten vorgeschlagenen Benzol-Acetongemische, teils reine Substanzen benutzt[2]). Als gültige D-Konstanten dieser Substanzen wurden nach den Tabellen von Landolt-Börnstein folgende Werte angenommen (Tabelle 1):

Tabelle 1.

t in Grad	λ in cm	Stoff	ε	Autor
19	73	Benzol	2·26	Drude
17	73	Schwefelkohlenstoff	2·64	„
18	∞	Äthyläther	4·368	Turner
17	73	Chloroform	4·95	Drude
20	∞	Äthylacetat	6·11	Löwe
18	73	Äthyljodid	7·42	Drude
18	73	Äthylbromid	8·90	„

Zu dieser Tabelle ist folgendes zu bemerken: die Auswahl bestimmter genügend rein darstellbarer Substanzen zu Eichzwecken bereitet einige Schwierigkeiten; die im Landolt-Börnstein tabellierten D-Konstanten weisen meist, je nach dem Autor, erhebliche Differenzen auf, die freilich oft durch verschiedene Temperaturen und häufig auch durch Dispersion, d. h. Änderung des elektrischen Brechungsindex mit der Wellenlänge bedingt sind.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 23, 308 (1897).

[2]) Über die für Medien höherer DK anzuwendenden Fixpunkte wird später berichtet werden.

Es wäre aus diesem Grunde äusserst wünschenswert, wenn einmal mit allen modernen Hilfsmitteln nach einer absoluten Methode die D-Konstanten einer grösseren Anzahl von Standardflüssigkeiten festgelegt würden, damit man auch bei Anwendung relativer Methoden auf einigermassen sichere Stützpunkte zurückgreifen kann.

Da es jedoch in der vorliegenden Arbeit vor allem auf die Messung relativer Änderungen ankam, mag die genannte Unsicherheit mit in Kauf genommen werden. Wo in einigen Fällen Lösungsmittel unbekannter DK zur Untersuchung herangezogen wurden, wurde deren DK unter Zugrundelegung der oben genannten Werte sowie der später angeführten Drudeschen Werte bestimmt.

Wir haben uns bei der Auswahl der Eichflüssigkeiten hauptsächlich an die Werte Drudes gehalten; sie schienen uns am zuverlässigsten, da ja die erste Drudesche Methode grosser Genauigkeit fähig ist. Andererseits bevorzugten wir bei den beiden sauerstoffhaltigen Medien wegen eventueller Dispersion die bei $\lambda = \infty$ erhaltenen Werte, da diese unseren 4·5 m-Wellen im allgemeinen näher stehen dürften als die kurzen Drudeschen. Alle Substanzen wurden gut getrocknet und mehrfach destilliert. Die unter Verwendung dieser Werte erhaltenen Eichkurven waren bei allen drei Kondensatortypen innerhalb der Fehlergrenzen völlig linear, so dass eine graphische Interpolation auf keinerlei Schwierigkeiten stiess.

Bei der Messung wurde in der Weise verfahren, dass bei jeder Flüssigkeit soviel Ablesungen des Resonanzpunktes gemacht wurden, dass ein guter Mittelwert gebildet werden konnte. Häufig wurde bei den Eichungen dieselbe Flüssigkeit mehrmals eingefüllt.

Mit römischen Zahlen bezeichnen wir die ausser den genannten Eichflüssigkeiten verwendeten Benzol-Acetongemische. Wir entnehmen den Drudeschen Arbeiten (loc. cit.) folgende Tabelle 2.

Tabelle 2.

Bezeichnung		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
p	0	5·3	9·8	20·0	31·0	40·0	49·0	69·0	84·7
ε	2·26	2·96	3·56	5·09	6·90	8·43	10·2	14·3	17·3

In dieser Tabelle bedeutet p den Prozentgehalt an Aceton, d. h. p Gramm Aceton auf 100 g Mischung.

Im folgenden seien zwei Eichkurven wiedergegeben nebst den dazu gehörigen Zahlenwerten. Die Zahlen bezeichnen die abgelesenen Kondensatoreinstellungen.

Zunächst eine mit dem ersten Kondensator erhaltene Messreihe (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Eichflüssigkeit	Benzol	Schwefelkohlenstoff	Chloroform	Äthylacetat	Äthyljodid
ε	2·26	2·64	4·95	6·11	7·42
Ablesung l. . .	15·1 15·2 15·2 15·2	16·9 17·0 17·0 17·0	27·0 27·0 26·9 26·9	31·7 31·9 32·0 32·0	37·0 37·5 37·2 37·2
Mittel	15·2	17·0	26·95	31·95	37·2
Änderung von ε pro Skalenteil	0·21 (Benzol–Schwefelkohlenstoff)	0·23 (Schwefelkohlenstoff–Chloroform)	0·23 (Chloroform–Äthylacetat)	0·25 (Äthylacetat–Äthyljodid)	

Da mit genügender Sicherheit nur $^{2}/_{10}$ Skalenteile abgelesen werden konnten, beträgt die Genauigkeit der mit diesem Kondensator bestimmten DK-Werte nur etwa $\pm 0·05$. Fig. 8 stellt die aus obiger Messreihe sich ergebende Eichkurve dar.

Man erkennt die nahezu völlige Linearität der Kurve.

Fig. 8.

Da der Kondensator, sowie vor allem auch die Wellenlänge im Sendekreis geringen Schwankungen unterworfen war, war es nicht möglich, eine solche Eichkurve ein für allemal aufzunehmen.

Als zweckmässig erwies es sich daher, vor jeder Messung einige Punkte der Eichkurve in der Nähe des zu erwartenden Wertes aufzunehmen. Wegen der Linearität der Eichkurve war die Bestimmung zweier Eichpunkte völlig ausreichend.

Anschliessend geben wir noch eine mit dem dritten Kondensator aufgenommene Eichkurve wieder (Tabelle 4).

Die Schwankungen der Ablesungen sind hier scheinbar etwas grösser. Es ist dies auf die grössere Empfindlichkeit dieses Kondensators und die damit verbundene Abflachung der Resonanzkurze im Maximum zurückzuführen. Hinzu kommt noch, dass sich mit zunehmender Empfindlichkeit auch geringe Schwankungen in der Wellen-

länge, bedingt durch Schwankungen im Heizstrom und in der Anodenspannung[1]), stärker bemerkbar machen.

Tabelle 4.

Eichflüssigkeit	II	Chloroform	IV	V
ε	3·56	4·95	6·90	8·43
Ablesung l. . .	266	448	690	892
	269	448	691	894
	269	447	692	890
	268	451	690	889
	270	447	681	892
		447	687	
		454	693	
		451		
		449		
		446		
Mittel	269	449	690	891
Änderung von ε pro Skalenteil		0·00770	0·00809	0·00761

In Fig. 9 ist die zu obiger Messreihe gehörige Eichkurve wiedergegeben.

Die mit diesem Kondensator zu erreichende Genauigkeit der DK-Werte ist mit mindestens $\pm$ 0·01 zu veranschlagen; d. h. im Bereich der niedrigen D-Konstanten (10 bis 5) beträgt diese Genauigkeit etwa 0·1 bis 0·2%. Selbst im Vergleich zu der ersten Drudeschen Methode dürfte die vorliegende Methode somit einen Fortschritt darstellen, da die von Drude angegebene Genauigkeit nur 0·5% beträgt.

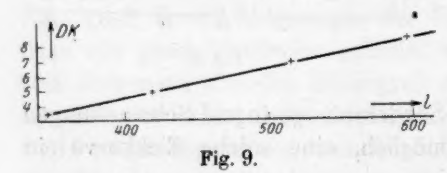


Fig. 9.

Wenn auch, wie man aus dem Vorstehenden erkennt, der Wert dieser Methode hauptsächlich darin besteht, dass sie genaue Messungen von Änderungen der D-Konstanten, wie sie in Lösungen zu erwarten sind, gegenüber den DK-Werten des reinen Lösungsmittels zu messen gestattet, so sind doch auch Bestimmungen unbekannter D-Konstanten mit ihrer Hilfe möglich. [Wir haben bereits früher, als die Methode noch nicht ihren jetzigen Empfindlichkeitsgrad erreicht hatte, derartige Messungen durchgeführt[2]).]

[1]) Es wurde noch städtischer Strom benutzt; vgl. S. 184.

[2]) Vgl. Walden und Werner, loc. cit.

VII. Einfluss der Leitfähigkeit des Dielektrikums auf die Resonanzlage.

Wir haben bereits früher[1]) bei Erörternng der verschiedenen Methoden, nach denen D-Konstanten leitender Lösungen gemessen wurden, besprochen, wie in den einzelnen Fällen die Leitfähigkeit des Dielektrikums die Messung beeinflusst und eine andere DK vortäuscht, als in Wirklichkeit vorliegt. Befassen wir uns speziell mit unserer Methode, so werden sich bei jeder Schwingung die in der Flüssigkeit vorhandenen Ionen hin und her verschieben — ein irreversibler Vorgang, der einen Teil der elektrischen Energie in Wärme verwandelt. Dieser Einfluss tritt zur sonstigen Dämpfung, die durch Energieabgabe aus Thermokreuz, durch Entwicklung Joulescher Wärme in den metallischen Leitungen und durch Ausstrahlung hervorgerufen wird, hinzu und bewirkt eine Veränderung der Eigenfrequenz des Schwingungskreises und somit der Resonanzlage. Man kann sich auch so ausdrücken: Die Leitfähigkeit des Dielektrikums bewirkt, dass ein Teil der den Belegungen zufliessenden Ladungen diesen verloren geht. Dadurch wird deren Spannung erniedrigt, der Effekt ist in mancher Hinsicht derselbe, als ob sich die Kapazität erhöht hätte. Drude hat für die beiden nach ihm benannten Methoden die hieraus erwachsenden Korrekturen durch Integration der Maxwellschen Gleichungen ermittelt. Für unsere Resonanzmethode hat Lattey[2]) eine Rechnung durchgeführt, die uns aber nicht befriedigen kann.

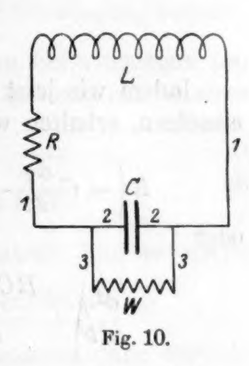


Fig. 10.

Wir können in einem Falle, wie dem vorliegenden, einfacher, als es Drude möglich war, die Gleichungen für quasistationäre Systeme benutzen. Doch muss dies natürlich zu um so schlechteren Resultaten führen, je näher die Wellenlänge den linearen Dimensionen des benutzten Schwingungskreises kommt.

Wir ersetzen (siehe Fig. 10) den mit einem leitenden Dielektrikum gefüllten Kondensator durch eine verlustfreie Kapazität C und einen im Nebenschluss liegenden selbstinduktions- und kapazitätsfreien Widerstand W. Die sonstigen dämpfenden Einflüsse des Kreises fassen wir in dem Widerstand R zusammen, während L die Selbstinduktion des

---

[1]) Walden und Ulich, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 43 (1924).
[2]) Phil. Mag. **41**, 829 (1921).

Kreises versinnbildlichen möge. Mit 1, 2, 3 bezeichnen wir die 3 Stromzweige des Systems, mit i_1 usw. die in diesen Zweigen zur Zeit t herrschenden Stromstärken. φ ist die zu dieser Zeit zwischen den Belegungen der Kapazität herrschende Potentialdifferenz, E_a ist der augenblickliche Wert der in L wirkenden ungedämpft periodischen EMK. W ist auf jeden Fall sehr gross gegen R. Wir erhalten dann folgende 4 Beziehungen:

$$i_1 = i_2 - i_3, \tag{1}$$

$$i_1 R = \varphi + E_a - L\frac{di_1}{dt}, \tag{2}$$

$$-\frac{1}{C}\int_0^t i_2 dt = \varphi, \tag{3}$$

$$i_3 W = \varphi. \tag{4}$$

Indem wir jetzt Gleichung (3) und (4) gemäss Gleichung (1) in (2) einsetzen, erhalten wir als Zusammenfassung obiger Gleichungen:

$$R\left(-C\frac{d\varphi}{dt} - \frac{\varphi}{W}\right) = \varphi + E_a - L\frac{d}{dt}\left(-C\frac{d\varphi}{dt} - \frac{\varphi}{W}\right),$$

oder

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} + \frac{RC + \frac{L}{W}}{LC}\frac{d\varphi}{dt} + \frac{\left(1 + \frac{R}{W}\right)}{LC}\varphi = -\frac{1}{LC}E_a.$$

Diese Gleichung ist von der Form

$$\varphi'' + 2\delta\varphi' + (\omega^2 + \delta^2)\varphi = -(\omega^2 + \delta^2)E_a,$$

wenn man

$$\frac{1 + \frac{R}{W}}{LC} \cong \frac{1}{LC} = \omega^2 + \delta^2,$$

$$\delta = \frac{R}{2L} + \frac{1}{2WC},$$

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2} - \frac{R}{2LWC} - \frac{1}{4W^2C^2}}$$

setzt.

(Setzen wir $W = \infty$, so wird

$$\omega^2 + \delta^2 = \frac{1}{LC}, \qquad 2\delta = \frac{R}{L},$$

also, abgesehen von dem durch das Masssystem bedingten Faktor c^2 und der Umbenennung ν statt ω, identisch mit den in Abraham-Föppl[1]) gegebenen Ausdrücken für Kreise mit verlustfreien Kondensatoren.)

Es gelten nunmehr für unsere Differentialgleichung 2. Ordnung dieselben Lösungen, die anderweit dafür gegeben sind. Insonderheit erhalten wir, wenn wir die rechte Seite gleich Null setzen, die Gleichung für die Eigenschwingungen des Systems, deren allgemeine Lösung lautet

$$\varphi = a \cdot e^{-\delta t} \sin(\omega t + \alpha),$$

wobei a und α durch den Anfangszustand zur Zeit $t = 0$ gegeben sind. δ bezeichnet man als Dämpfungskonstante, ω ist die Frequenz der Schwingungen in 2π Sekunden (= „Kreisfrequenz"), da immer nach $t = \frac{2\pi}{\omega}, \frac{4\pi}{\omega} \ldots$ Sekunden eine neue Periode der Schwingung beginnt. Kehren wir wieder dazu zurück, die Frequenz in Schwingungen pro Sekunde (ν) anzugeben, so erhalten wir als Eigenfrequenz unseres Kreises

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2} - \frac{R}{2LWC} - \frac{1}{4W^2C^2}}, \tag{5}$$

eine Formel, die für $W = \infty$, $R = 0$ in die bekannte Thomsonsche Formel für ungedämpfte Kreise: $\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$ übergeht.

Nehmen wir nun an, dass das Resonanzmaximum dann erreicht wird, wenn unsere Eigenfrequenz ν durch entsprechende Veränderung der Kapazität des Resonanzkreises gleich der (konstant angenommenen) Frequenz ν_0 der auftreffenden Wellenzüge des Sendekreises wird, so trifft dies in Strenge nur für ungedämpfte Kreise zu. Die zu erwartenden Unterschiede sind aber dann zu vernachlässigen, wenn die gegenseitige Induktion von Sende- und Resonanzkreis gegenüber der Selbstinduktion zu vernachlässigen, wenn also die Koppelung sehr lose ist. Ob dies zutrifft, prüft man experimentell sehr leicht dadurch, dass man den Koppelungsabstand versuchsweise etwas vergrössert. Ändert sich dann die Resonanzlage nicht, so ist die obige Annahme zutreffend. Wir beschränken uns also darauf, festzustellen, dass ν dadurch, dass W vom Werte ∞ auf eine endliche Grösse herabsinkt, vermindert wird, und dass wir also, um es wieder auf den alten Wert ν_0 zu bringen, und dadurch Resonanz zu erreichen, den einzigen variablen

[1]) Theorie der Elektrizität, 2. Aufl., Gleichung (191a) und (191b), sowie (195b).

Faktor C verkleinern müssen, indem wir die Kapazität des Messkondensators verringern. Der Effekt ist also der gleiche, als ob die Flüssigkeit im Flüssigkeitskondensator eine höhere DK habe, als tatsächlich der Fall ist: die Leitfähigkeit dieser Flüssigkeit erhöht scheinbar ihre DK.

Tabelle 5.

W (Ohm)	$-\frac{\Delta C}{C} \cdot 100$
10^5	$1.71 \cdot 10^{-4}$
10^4	0.05
$5 \cdot 10^3$	0.190
$2 \cdot 10^3$	1.17
$1.25 \cdot 10^3$	3.01
$1 \cdot 10^3$	4.86

Die beigegebene Tabelle 5 zeigt, um wieviel Prozent die Gesamtkapazität verkleinert werden muss, um den Einfluss der Leitfähigkeit auszugleichen. Sie ist berechnet für $L = 10^{-6}$ Henry (= 1000 cm), $C = 5.55 \cdot 10^{-12}$ Farad (= 5 cm), $R = 1$ Ohm. (Die Grösse von R hat, solange sie nicht von höherer Ordnung ist, einen geringen Einfluss.)

Die Formel für die prozentuale Änderung der Gesamtkapazität lautet:

$$-\frac{\Delta C}{C} \cdot 100 = \frac{100\, L C (x_1 + x_2)}{1 - L C (x_1 + x_2)}, \tag{6}$$

hierin ist

$$x_1 = \frac{R}{2 L C W}, \quad \text{bzw.} \quad x_2 = \frac{1}{4\, W^2 C^2}.$$

Man sieht (vgl. Tabelle), dass die Korrektur bis 10000 Ohm sehr gering ist, nachher aber rasch ansteigt. Rechnen wir nun, dass von der Gesamtkapazität in einem speziellen Falle $^4/_5$ auf den Flüssigkeitskondensator und nur $^1/_5$ auf den Messkondensator entfiele, so muss man einen um so grösseren prozentualen Teil (in diesem Beispiel das Fünffache) von ΔC, wie man es aus der Tabelle abliest, zu der Messkondensatoreinstellung hinzuzählen, um die wahre Einstellung zu erhalten.

Die Formel (6) zeigt, dass die Korrektur verkleinert wird, wenn man C gross, also (wegen konstantem ν) L möglichst klein wählt, zumal x_2 weit überwiegt. Dagegen übt die Wellenlänge unmittelbar keinen Einfluss auf sie aus, wenn nur das Verhältnis $\frac{L}{C}$ konstant bleibt.

Eine experimentelle Untersuchung über den Einfluss der Leitfähigkeit des Dielektrikums auf die Resonanzlage eines Schwingungskreises liegt schon von Graffunder[1]) vor, doch befasst sie sich nur mit langen Wellen[2]). Wir haben eine experimentelle Prüfung dadurch angestellt, dass wir die Elektroden des mit einem nichtleitenden Dielektrikum gefüllten Flüssigkeitskondensators mit einem Graphitstrich wechselnden, aber bekannten Widerstandes verbanden. Es zeigte sich, dass eine geringe Verschiebung der Resonanzeinstellung des Messkondensators eintrat, die sich aber, gleichviel, ob der Widerstand (ohne den Strich zu verbreitern) von 10^7 auf 10^4 Ohm verringert wurde, nicht änderte, die also nur auf die Kapazität des Striches zurückgeführt werden konnte. Dies steht mit der Rechnung in Einklang, denn die Änderung der Einstellung hätte maximal etwa 0·2 % betragen dürfen, die Ablesung war aber nur auf höchstens 0·5 % genau. Bei niedrigeren Widerständen konnte der Resonanzpunkt mit unserer damaligen Apparatur nicht mehr gemessen werden[3]). Widerstände von 10000 Ohm, bei denen die später erreichte Genauigkeit die Korrekturen soeben hätte merkbar werden lassen, sind bisher nur selten unterschritten worden. Die Dämpfung wird dann so gross, dass die Feststellung des Resonanzpunktes schwierig wird und die Messungen ohnedies an Genauigkeit nachlassen. Doch dürfte die Anbringung dieser Korrekturen in solchen Fällen nicht überflüssig sein[4]).

Im Gesamtbild unserer Messungen spielen also diese Korrekturen nur eine untergeordnete Rolle. Wir befinden uns damit im Widerspruch zu Lattey (loc. cit.), der an seinen Messungen sehr erhebliche Korrekturen anbringt.

Unsere bisher erhaltenen Messungsresultate sollen in der nächsten Arbeit mitgeteilt und diskutiert werden.

Am Schlusse dieser Mitteilung möchten wir hervorheben, dass bei der Zusammenstellung der beschriebenen Apparatur wir uns wertvoller

[1]) Ann. d. Physik **70**, 229 (1923).

[2]) Die in dieser Arbeit mitgeteilten, für 3 verschiedene Wellenlängen als Funktion der Widerstände W aufgetragenen ΔC-Werte lassen sich übrigens gut durch Formel (6) wiedergeben.

[3]) Genaueres über diese Versuche enthält die Dissertation von O. Werner, loc. cit.

[4]) Die in vorstehenden Rechnungen nicht berücksichtigte Polarisation — sicher eine Korrektur noch geringerer Grössenordnung bei solch hochfrequenten Schwingungen — wirkt übrigens der Leitfähigkeitskorrektur entgegen.

Ratschläge von seiten der Herren Professoren Füchtbauer und Schottky, sowie des Herrn Dr. Waibel — sämtlich am hiesigen Physikalischen Institut — erfreuen konnten; auch hier sprechen wir denselben unseren besonderen Dank aus. Ferner erstreckt sich unser tiefempfundener Dank auf den Elektrophysikausschuss der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, auf die Telefunkengesellschaft, sowie auf das Telegraphentechnische Reichsamt, die uns durch die Überlassung von Apparaten, bzw. durch Beihilfen wesentlich unterstützt haben.

Rostock, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
14. Januar 1925.

Über den Einfluss des Rührens auf die Koagulation hydrophober Sole.

Von

H. Freundlich und Sanat Kumar Basu.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 1. 25.)

Es ist seit langem bekannt, dass die Koagulation hydrophober Sole durch Rühren beeinflusst wird. Am augenfälligsten ist zunächst der begünstigende Einfluss des Rührens; man weiss ja z. B. vom As_2S_3-Sol, wie nach dem Elektrolytzusatz das Sol bisweilen völlig klar und unverändert erscheint, wie aber eine kleine Erschütterung schon genügt, dass die ganze Flüssigkeit mit grossen Flocken erfüllt wird. Smoluchowski[1]) hat auf Grund theoretischer Überlegungen gezeigt, dass mit wachsender Teilchengrösse das durch das Strömen bedingte Zusammentreffen der Teilchen mehr und mehr das durch die Brownsche Bewegung bedingte Zusammentreten überwiegen muss. Eine quantitative Untersuchung dieses Rühreinflusses liegt noch nicht vor. Ebensowenig ist geprüft worden, wie weit das Rühren nicht auch peptisierend wirken kann. Dies ist eigentlich unter bestimmten Bedingungen zu erwarten, da man ja bei der Herstellung vieler Sole von der peptisierenden Wirkung heftiger mechanischer Einwirkungen Gebrauch macht. Durch die nachfolgende Arbeit sollten diese Lücken möglichst ausgefüllt werden.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 155 ff. (1918).

I. Versuche über den der Flockung günstigen Einfluss des Rührens.

1. Versuche mit As_2S_3-Sol.

Da, wie erwähnt, beim As_2S_3-Sol ein günstiger Einfluss des Rührens schon gut bekannt war, wurden zunächst Versuche mit diesem Sol angestellt. Es wurde nach dem Verfahren von Freundlich und Nathansohn[1]) bereitet. 100 ccm davon wurden mit der jeweils notwendigen Menge Elektrolytlösung versetzt und mit einem durch einen Elektromotor betriebenen Wittschen Rührer gerührt. Im Vergleichsversuch wurde die gleiche Menge Sol, mit Elektrolytlösung vermengt, ruhig sich selbst überlassen. Die Konzentration der Elektrolytlösung wurde so gewählt, dass man sich in der Nähe des Koagulationswertes befand, d. h. derjenigen Konzentration, bei der eine merkliche Koagution in nicht zu langer Zeit erfolgt. Nimmt man die Konzentration zu hoch, so erfolgt die Koagulation zu rasch, der Unterschied zwischen den gerührten und ungerührten Proben ist zu gering. Nimmt man die Konzentration zu klein, so erfolgt die Koagulation erst nach zu langer Zeit. Die Koagulationswerte wurden in der Weise bestimmt, dass man 10 ccm des Sols mit 1 ccm Elektrolytlösung versetzte und nach 10 Minuten auf Trübung prüfte. Die Messungen wurden mit ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen durchgeführt; es genügt, einen Versuch mit $BaCl_2$ mitzuteilen. Der Koagulationswert dieses Salzes lag bei 0·35 Millimol im Liter. Die Konzentration c in der nachfolgenden Tabelle bezieht sich auf die Konzentration in der Lösung nach dem Elektrolytzusatz zu dem Sol.

Tabelle 1.
Einfluss des Rührens bei der Koagulation eines As_2S_3-Sols mit $BaCl_2$.

c (Millimol im Liter)	Aussehen des Sols	
	nach 10 Minuten ohne Rühren	nach 10 Minuten langem Rühren
0·34	Durchsichtig, nach 1 Stunde keine Flockung.	Beträchtliche Flockung. Mit dem Auge sichtbare Teilchen.
0·43	Keine Flockung.	Feiner Niederschlag.
0·78	Flockiger Niederschlag.	Fast völlige Flockung.

2. Versuche mit CuO-Sol.

Quantitative Versuche lassen sich mit dem As_2S_3-Sol schlecht durchführen, weil es schwer ist, den Verlauf der Koagulation zahlen-

[1]) Kolloidzeitschr. **28**, 258 (1921).

mässig zu verfolgen. Dies gelang gut bei einem *CuO*-Sol, das schon Paine[1]) für quantitative Messungen der Koagulationsgeschwindigkeit (abgekürzt Ko.G.) verwendet hat.

Zur Herstellung des Sols wurde das Verfahren von Paine etwas abgeändert. Ein Strom von 60 Volt und 10 bis 12 Amp. ging durch zwei dicke Kupferdrähte, die in ein mit Wasser gefülltes Jenaer Becherglas von 400 ccm tauchten. Das benutzte Wasser war aus einer Quarzretorte frisch destilliert. Das Becherglas wurde in ein Wasserbad gesetzt, durch das kaltes Wasser floss. Beide rechtwinkelig gebogenen Kupferdrähte wurden am kürzeren Ende eingespannt und unter dem Arm des einen ein kleiner Motor aufgestellt, dessen Schnurscheibe durch eine gewöhnliche hölzerne Garnrolle ersetzt war. Der kürzere Arm des Kupferdrahtes ruhte auf dieser Rolle, liess — sobald der Motor lief —, indem die umlaufende Rolle gegen den Draht rieb, das andere Ende sehr schnell schwingen und brachte so eine Unterbrechung von hoher Frequenz zustande. Der andere Draht war auch am kürzeren Ende fest eingespannt und gewöhnlich in Kontakt mit dem ersten. Im allgemeinen braucht man 1 Stunde, um auf diese Weise 400 ccm Sol mit etwa 0·12 g *Cu*-Gehalt darzustellen. Die Farbe dieses Sols ist zuerst gelb, wird aber langsam dunkelbraun. Wenn man es eine Woche lang stehen lässt und die klare Lösung in ein anderes Gefäss abhebert, so setzt es nichts mehr ab und behält bei weiterem Stehen eine bestimmte Stärke, ist also sehr beständig. Unter dem Ultramikroskop sehen die Teilchen grünlichgelb aus und „funkeln", wenn man sie mit der Szegvarischen Blende[2]) betrachtet. Sie sind also nicht streng kugelig.

Die Bestimmung des *Cu*-Gehaltes des Sols kann leicht und genau ausgeführt werden. Ein bestimmtes Volumen (10 ccm) wird herauspipettiert und 1 ccm einer $^1/_{200}$ norm. Essigsäure hinzugefügt. Die Farbe verschwindet in wenigen Augenblicken und nun werden 5 ccm einer konzentrierten *KJ*-Lösung zugegeben. Das freigemachte Jod wird in üblicher Weise mit Thiosulfat bestimmt, das vorher mit einer *Cu*-Lösung eingestellt worden war.

Um nun den Einfluss des Rührens und den Flockungsgrad messend zu verfolgen, wurde 250 ccm des Sols in ein Gefäss gegeben und unter sanftem Schütteln 10 ccm einer Elektrolytlösung hinzugefügt. Die eine Hälfte der Mischung wurde unmittelbar in eine braune Flasche gegossen und darin gerührt, die andere Hälfte wurde auf eine Reihe Zentrifugengläschen verteilt und stehen gelassen. Nach bestimmten Zeiten wurden immer 10 ccm des Gemisches unter Rühren mit der Pipette entnommen und mit einer Probe der anderen Reihe zusammen zentrifugiert. Dann wurde der *Cu*-Gehalt eines jeden bestimmt, indem 5 ccm mit Thiosulfat titriert wurden. Das Gesamtvolumen war immer dasselbe, nämlich 250 ccm. Die Dauer des Zentrifugierens wurde je nach Bedarf variiert. So genügen z. B. $1^1/_2$ Minuten, um die Lösung aus der Zeit gleich nach dem Beginn des Rührens klar und durchsichtig zu machen. Nach längeren Zeiten, wenn das Rühren schon $^1/_2$ Stunde und länger gedauert hat, sind die Teilchen so fein, dass drei- bis vierminutenlanges Zentrifugieren nötig war, um eine klare Flüssigkeit zu bekommen. Die Proben ohne Rühren waren immer nach zwei Minuten langem Zentrifugieren klar.

Zur Koagulation dienten Salze mit Anionen verschiedener Wertigkeit (das *CuO*-Sol ist ja positiv). Die angegebenen Elektrolytkonzentrationen *c* sind immer solche nach dem Verdünnen durch das Sol.

[1]) Kolloidchem. Beihefte **4**, 25 (1913).
[2]) Siehe Szegvari, Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 277 (1924).

Die Ergebnisse der Messungen mit den Salzen $NaCl$, Na_2SO_4, $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$ finden sich in den nachfolgenden Tabellen und in den Fig. 1—4. In ihnen ist die Zeit t in Minuten der jeweiligen Konzentration γ des Sols (in g Cu im Liter) zugeordnet, und zwar ergibt sich dieser Wert auf die Konzentration nach dem Verdünnen durch die Elektrolytlösung.

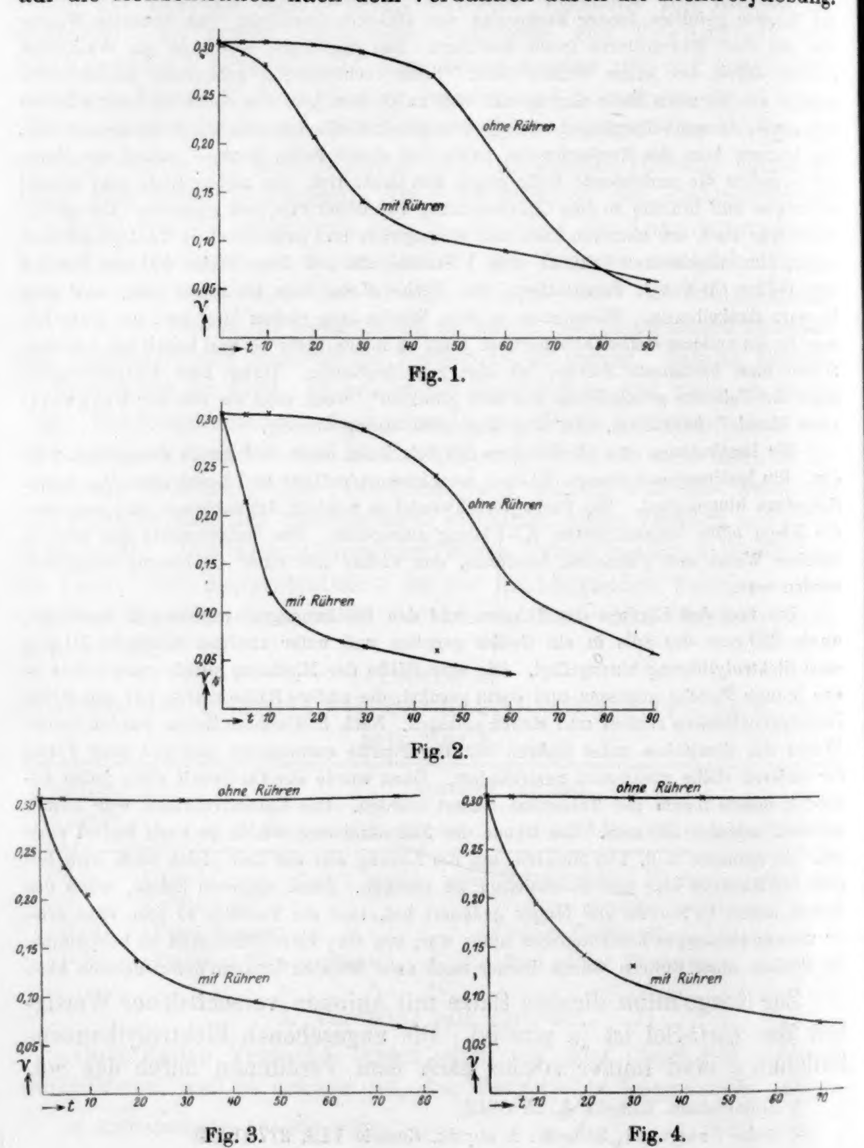


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Tabelle 2.

Einfluss des Rührens bei der Koagulation eines CuO-Sols mit $NaCl$.

$c = 2{\cdot}35$ Millimol im Liter.

t (in Minuten)	ν (in g Cu im Liter)	
	ohne Rühren	mit Rühren
0	0·305	0·305
5	0·305	0·293
10	0·305	0·284
20	0·303	0·207
30	0·295	0·142
45	0·269	0·105
60	0·174	0·090
90	0·051	0·060

Tabelle 3.

Einfluss des Rührens bei der Koagulation eines CuO-Sols mit Na_2SO_4.

$c = 0{\cdot}125$ Millimol im Liter.

t (in Minuten)	ν (in g Cu im Liter)	
	ohne Rühren	mit Rühren
0	0·305	0·305
5	0·305	0·215
10	0·305	0·120
15	—	0·094
25	—	0·070
30	0·289	0·066
45	0·241	0·061
60	0·131	0·038
90	0·060	—

Tabelle 4.

Einfluss des Rührens bei der Koagulation eines CuO-Sols mit $K_3Fe(CN)_6$.

$c = 0{\cdot}00094$ Millimol im Liter.

t (in Minuten)	ν (in g Cu im Liter)	
	ohne Rühren	mit Rühren
0	0·305	0·305
5	0·305	0·235
10	—	0·207
20	—	0·137
30	0·303	—
45	—	0·096
75	0·303	0·068
120	0·296	0·062

Tabelle 5.
Einfluss des Rührens bei der Koagulation eines *CuO*-Sols mit $K_4Fe(CN)_6$.
$c = 0{\cdot}00085$ Millimol im Liter.

t (in Minuten)	ν (in g *Cu* im Liter)	
	ohne Rühren	mit Rühren
0	0·305	0·305
5	0·305	0·237
10	—	0·196
20	—	0·141
30	0·303	0·130
45	0·303	0·050
70	—	0·071
120	0·301	0·070

Die Versuche zeigen schlagend, wie sehr die Koagulation durch das Rühren beschleunigt wird. Auffallend ist dabei, dass auch die Form der Ko.G.-Kurven stark geändert ist. Ohne Rühren hat man eine **S**-förmige Kurve mit einer anfänglichen Inkubationszeit. Mit Rühren ist diese, jedenfalls bei den stärker koagulierenden Ionen, völlig geschwunden, und man hat einen regelrechten glatten Kurvenverlauf. Besonders stark ist der Unterschied zwischen den Kurven „mit Rühren“ und „ohne Rühren“ bei den hochwertigen Anionen $Fe(CN)_6'''$ und $Fe(CN)_6''''$. Der Zustand der Sole, wie er den geraden Linien „ohne Rühren“ der Fig. 3 und 4 entspricht, ist äusserst unbeständig[1]. Während hier noch so langes Zentrifugieren nach dem Elektrolytzusatz keine Koagulation herbeiführt, kann ein Schütteln mit der Hand $^1/_2$ Stunde nach dem Elektrolytzusatz ein beträchtliches Flocken veranlassen.

Dies Verhalten lässt sich wohl folgendermassen erklären. Es werden während dieser Inkubationszeit die Teilchen geflockt, aber es bilden sich nur Zweifach- und Dreifachteilchen. Diese sind zu klein, als dass sie beim Zentrifugieren ausgeschleudert würden. Sie sind jedoch schon gross genug, dass sie gemäss der Theorie von Smoluchowski beim Rühren zusammengeballt und durch nachfolgendes Zentrifugieren ausgeschieden werden können. Die Inkubationszeit ist also diejenige Zeit, die nötig ist, um einen Teil der Mizellen durch die Wirkung der Brownschen Bewegung allein zu einer Grösse heranwachsen zu lassen, dass sie ausgeschleudert werden können. Sie hat

[1] Überhaupt sind die Versuche mit diesen beiden Salzen sehr empfindlich und schwer gleichartig anzustellen. Licht scheint von Einfluss zu sein. Ein dem Licht ausgesetztes Sol flockt langsamer als ein im Dunkeln frisch bereitetes Sol.

also mit der eigentlichen Ko.G. nichts zu tun: eine Koagulation tritt auch in ihrem Verlauf ein; sie lässt sich nur noch nicht messen, weil das Verfahren, die koagulierten Teilchen von den nichtkoagulierten zu trennen, nämlich das Zentrifugieren, versagt.

Man sollte es für möglich halten, dass wenn Zweifach- und Dreifachteilchen so empfindlich gegen Rühren sind, dies in bestimmtem Umfang auch noch für die Einzelteilchen gelten sollte. So lag es nahe, zu prüfen, ob nicht das ursprüngliche Sol auch ohne Elektrolytzusatz durch Rühren geflockt wird. Dies ist nun tatsächlich der Fall. Bei vielstündigem raschen Rühren flockt das Sol weitgehend aus, viel langsamer bei schwächerem Rühren (siehe Tabelle 6). Nun könnte man einwenden, die Koagulation rühre vielleicht von den aus dem Glas stammenden Elektrolyten her, zumal da das positive *CuO*-Sol gegen Alkali besonders empfindlich ist. Aber der Einfluss des Rührens überwiegt anscheinend stark den der aus dem Glase stammenden Elektrolyten. Wenigstens sieht man aus Tabelle 6, dass der Unterschied im Verhalten, wenn man stark oder schwach rührt, viel grösser ist, als wenn man Glasgefässe und Rührer statt aus Thüringer aus Jenaer Glas macht.

Tabelle 6.
Koagulation des *CuO*-Sols durch blosses Rühren ohne Elektrolytzusatz.

t (Zeit in Stunden)	ν (in g *Cu* im Liter)			
	bei raschem Rühren unter Verwendung von Jenaer Glas	bei langsamem Rühren unter Verwendung von Thüringer Glas	bei raschem Rühren unter Verwendung von Thüringer Glas	bei langsamem Rühren unter Verwendung von Jenaer Glas
0	0·191	0·191	0·191	0·191
0·5	0·188	0·191	0·191	0·191
4·5	0·160	0·176	—	—
7·0	0·146	(0·186)	—	—
12·25	0·088	0·174	—	—
15	0·082	0·166	—	—
18	—	—	0·128	0·162
19	0·048	—	—	—
24	0·020	0·136	0·091	0·151
28	0·010	0·124	—	—
32·5	—	0·120	—	—
42	—	—	0·019	0·124
51	—	0·100	—	—

Erst eine nähere Untersuchung dieses Vorganges wird lehren, in welcher Weise die im Sol an sich vorhandenen Elektrolyte an dem

Verlauf der Koagulation beteiligt sind. Jedenfalls sind die Veränderungen, die die Teilchen beim Rühren erfahren, völlig denen gleich, die man beobachtet, wenn man das Sol durch Elektrolytzusatz unbeständiger macht. Die Ladung der Teilchen nimmt beim Rühren ab, wie Tabelle 7 zeigt. Sie wurde durch Messung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit bestimmt. Es diente dazu ein Apparat nach Coehn[1]), und zwar wurden alle die Vorsichtsmassregeln beobachtet, auf die Mukherjee[2]) neuerdings hingewiesen hat. Zur Berechnung des ζ-Potentials aus der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit u diente die Helmholtzsche Formel

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{HD},$$

hier ist η die Zähigkeit des Sols, H das Potentialgefälle, D die Dielektrizitätskonstante.

Tabelle 7.
Verminderung des ζ-Potentials der CuO-Teilchen durch blosses Rühren.

Sol	$\frac{u}{H}$ (in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm)	ζ (in Millivolt)
Ursprüngliches Sol	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	31
Sol nach 16stündigem Rühren	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$	22

Es wurde nun der Einfluss der Elektrolytkonzentration, des Solgehaltes und der Temperatur auf die Ko.G. untersucht, und zwar mit und ohne Rühren. Je kleiner die Elektrolytkonzentration, um so stärker macht sich die Inkubationszeit bemerkbar (siehe Tabelle 8 bis 11).

Dies ist verständlich, denn je kleiner die Elektrolytkonzentration, um so geringer ist die Entladung, um so grösser ist die Zahl der Teilchen, die nur zu Zweifach- oder Dreifachteilchen zusammengetreten sind. Diese bleiben auch beim Zentrifugieren im Sol suspendiert, während sie beim Rühren koaguliert werden, d. h. man hat eine immer ausgesprochenere Inkubationszeit.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 653 (1909).
[2]) Proc. Roy. Soc. A **103**, 102 (1923).

Tabelle 8.

Einfluss des Rührens auf die Koagulation des CuO-Sols bei verschiedenem Gehalt an Na_2SO_4.

$c = 0·096$ Millimol im Liter.

t (in Minuten)	ν (in g Cu im Liter)	
	ohne Rühren	mit Rühren
0	0·097	0·097
5	0·097	0·093
10	—	0·089
20	—	0·075
35	—	0·054
50	—	0·044
80	0·095	0·034

Tabelle 9.

Einfluss des Rührens auf die Koagulation des CuO-Sols bei verschiedenem Gehalt an Na_2SO_4.

$c = 0·119$ Millimol im Liter.

t (in Minuten)	ν (in g Cu im Liter)	
	ohne Rühren	mit Rühren
0	0·097	0·097
5	0·097	0·085
10	0·096	0·077
20	0·095	0·054
30	0·094	0·042
40	0·092	0·028
50	0·088	0·023
60	0·064	0·019
75	0·041	—
90	0·018	0·014

Tabelle 10.

Einfluss des Rührens auf die Koagulation des CuO-Sols bei verschiedenem Gehalt an Na_2SO_4.

$c = 0·123$ Millimol im Liter.

t (in Minuten)	ν (in g Cu im Liter)	
	ohne Rühren	mit Rühren
0	0·097	0·097
5	0·097	0·082
10	0·095	0·068
20	0·093	0·040
30	0·088	0·028
40	0·081	0·025
50	0·055	0·016
60	0·042	0·016
90	0·024	0·012

Tabelle 11.
Einfluss des Rührens auf die Koagulation des *CuO*-Sols bei verschiedenem Gehalt an Na_2SO_4.
$c = 0.135$ Millimol im Liter.

t (in Minuten)	ν (in g *Cu* im Liter)	
	ohne Rühren	mit Rühren
0	0.097	0.097
5	0.097	0.065
10	0.096	0.041
15	0.092	0.031
25	0.061	—
40	0.032	0.022
60	0.016	0.015
90	0.011	0.011

Da man wohl während der Inkubationszeit mit stärkeren Störungen rechnen muss, geben die Rührversuche ein regelmässigeres Bild der Ko.G. als die Versuche ohne Rühren. Ja, wenn die eben erörterte Auffassung richtig ist, so kann man annehmen, dass die Rührversuche den wahren Verlauf der Ko.G. darstellen, und zwar verfolgt man wahrscheinlich die Abnahme der Zahl der Einfachteilchen; denn es werden eben wohl schon beim Rühren die Zweifach- und Dreifachteilchen so vergrössert, dass sie von ihnen durch Zentrifugieren getrennt werden können. Man darf wohl in erster Annäherung vermuten, dass in den verhältnissmässig kurzen Zeiten, um die es sich bei den Versuchen mit Elektrolytzusatz handelt, der Einfluss des Rührens auf die Einfachteilchen vernachlässigt werden darf.

Es liegt unter diesen Umständen nahe, zu fragen, ob sich nicht auf die Rührversuche, soweit die Inkubationszeit bei ihnen verschwunden ist, die Koagulationstheorie von Smoluchowski anwenden lässt. Diese Theorie bezieht sich freilich in erster Linie auf die rasche Koagulation, die mit konstanter Geschwindigkeit verläuft, wenn genügend hohe Elektrolytkonzentrationen erreicht sind. Es lässt sich in diesem Gebiet die Ko.G. unter der Annahme berechnen, dass jeder Zusammenstoss zweier Kolloidteilchen zu einer Vereinigung führt, wenn sie sich soweit genähert haben, dass der Abstand ihrer Mittelpunkte ungefähr gleich dem doppelten Radius ist. Die Rechnung ergibt, dass die Abnahme der Gesamtzahl der Teilchen nach einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung verläuft. Ist $\Sigma\nu$ die jeweilige Gesamtzahl der Teilchen, ν_0 ihre anfängliche Anzahl, t die Zeit und k eine Konstante, so hat man für die rasche Koagulation die Gleichung

$$-\frac{d\Sigma\nu}{dt} = k\Sigma\nu, \tag{1}$$

integriert

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{\Sigma\nu} - \frac{1}{\nu_0}\right). \tag{1'}$$

Die kinetische Theorie ergibt weiter, dass

$$k = 4\pi D\mathfrak{r}$$

ist. Hier ist D die Diffusionskonstante der Teilchen, $\mathfrak{r}$ der Radius der Anziehungssphäre, innerhalb der die Teilchen aneinander haften bleiben. Berücksichtigt man, dass für D die von der Theorie der Brownschen Bewegung geforderte Beziehung gilt,

$$D = \frac{RT}{6\pi N\eta r}$$

(es ist N die Loschmidtsche Zahl, η der Zähigkeitskoeffizient, r der Radius der Teilchen), so folgt

$$k = \frac{2RT}{3N}\frac{\mathfrak{r}}{\eta r}. \tag{2}$$

Für die Abnahme der jeweiligen Zahl der Einzelteilchen ν_1 gilt

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{(1 + k\nu_0 t)^2} \tag{3}$$

bzw.

$$k = \frac{1}{t}\left(\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_1}} - 1\right). \tag{3'}$$

Unsere Versuche beziehen sich nicht auf eine rasche Koagulation. Sie ist bei der höchsten von uns benutzten Elektrolytkonzentration, z. B. 0·135 Millimol Na_2SO_4, noch nicht erreicht. Wir befinden uns stets im Bereich der sogenannten langsamen Koagulation, in der sich die Ko.G. stark mit der Elektrolytkonzentration ändert. Smoluchowski vertritt die Ansicht, dass der zeitliche Verlauf der langsamen Koagulation dem der raschen durchaus ähnlich ist, man muss nur statt der Konstanten k ein k' einführen, das mit der Elektrolytkonzentration veränderlich ist. k' unterscheidet sich von k durch einen Faktor ξ, der eben von der Konzentration des Koagulators abhängt. Es gilt also für die Änderung der Zahl der Einzelteilchen die Gleichung

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{(1 + k'\nu_0 t)^2} \tag{4}$$

bzw.

$$k' = \frac{1}{t}\left(\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_1}} - 1\right). \tag{4'}$$

Diese Gleichung ist es, die man auf unsere Messungen müsste anwenden können. Denn, wie gesagt, vergrössert man wahrscheinlich beim Rühren schon die Zweifach- und Dreifachteilchen so stark, dass sie beim Zentrifugieren entfernt werden. Der im Sol verbleibende Gehalt an CuO entspricht der Menge Einzelteilchen; man verfolgt also deren Konzentrationsänderung. Tatsächlich gibt Gleichung (4′) unsere Messungen befriedigend wieder, wie die Tabellen 12 und 13 erkennen lassen. Man muss sich stets der grossen Fehlerquellen bewusst bleiben: Einmal des Umstandes, dass in den Anfangsstufen der Reaktion die Zahl der koagulierten Teilchen leicht zu klein erscheinen kann, da die Wirkung des Rührens nicht stark genug ist; man hat eben doch noch eine gewisse Inkubationszeit und findet eine zu kleine Konstante k'. Hierdurch wird vor allem die Ko.G. bei kleiner Elektrolytkonzentration gefälscht. Bei grossen Elektrolytkonzentrationen verläuft andererseits die Koagulation so schnell, dass die Messung an sich wenig genau ist.

Zwei weitere Versuchsreihen, bei einer niedrigen und einer höheren Elektrolytkonzentration, sind aus den eben erwähnten Gründen nicht ebenso sicher. Die k'-Werte finden sich in Tabelle 14.

Hier äussert sich wieder der mehrfach beschriebene, überaus starke Anstieg der Geschwindigkeit der langsamen Koagulation mit der Elektrolytkonzentration[1]). Die kinetische Theorie dieser Erscheinung,

Tabelle 12.

Prüfung der Smoluchowskischen Theorie bei der Koagulation des gerührten CuO-Sols mit Na_2SO_4.

$c = 0{\cdot}119$ Millimol im Liter.

t (in Minuten)	ν (in g Cu im Liter)	k'
0	0·097	—
5	0·085	(0·014)
10	0·077	(0·012)
20	0·054	0·017
30	0·042	0·017
40	0·028	0·021
50	0·023	0·021
60	0·019	0·021
90	0·014	0·018
		0·019

[1]) Paine, loc. cit., S. 205; Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 97 (1913); Gann, Kolloidchem. Beihefte 8, 64 (1916).

Tabelle 13.

Prüfung der Smoluchowskischen Theorie bei der Koagulation des gerührten CuO-Sols mit Na_2SO_4.

$c = 0.123$ Millimol im Liter.

t (in Minuten)	v (in g Cu im Liter)	k'
0	0·097	—
5	0·082	(0·017)
10	0·068	(0·020)
20	0·040	0·028
30	0·028	0·029
40	0·025	0·024
50	0·016	0·029
60	0·016	0·024
90	0·012	0·027
		0·027

Tabelle 14.

Abhängigkeit der Ko.G. des CuO-Sols von der Na_2SO_4-Konzentration.

$\varkappa = 52.0$; $\mathfrak{c} = 9.97$.

c (Millimol im Liter)	k' (beob.)	k' (ber.)
0·096	0·009	0·007
0·119	0·019	0·023
0·123	0·027	0·028
0·135	0·050	0·052

die neuerdings von Paine und Evans[1]) bestätigt worden ist, und die sowohl den Verlauf der langsamen, wie der raschen Koagulation wiedergibt, führt zu einer ziemlich verwickelten Formel, die zu prüfen an unseren Zahlen nicht schlagend wäre[2]). Es genügt, wenn gezeigt wird, dass eine einfachere Gleichung, die Fräulein Schalek und Szegvari[3]) vorgeschlagen haben, auch hier stichhaltig ist. Sie lautet

$$\ln k' = \varkappa c - \mathfrak{c}. \tag{5}$$

Hier ist c die Elektrolytkonzentration, $\varkappa$ und $\mathfrak{c}$ sind neue Konstanten. Tabelle 14 lehrt, wie weit sie erfüllt ist.

---

[1]) Trans. Faraday Soc. **19**, Nr. 57 (1924).

[2]) Freundlich, Kolloidzeitschr. **28**, 163 (1918).

[3]) Kolloidzeitschr. **33**, 326 (1923).

Die Abhängigkeit von dem Gehalt des Sols an CuO sollte durch Gleichung (4') wiedergegeben werden, vorausgesetzt, dass für die Ko.G. der langsamen Koagulation das gleiche gilt, wie für die der raschen. Einige Versuche in dieser Richtung ergaben, dass sich die Beziehung einigermassen bewährt. Bei einer Elektrolytkonzentration von 0·115 Millimol Na_2SO_4 und einem anfänglichen Solgehalt von 0·103 bzw. 0·074 g Cu im Liter fanden sich k'-Werte gleich 0·050 und 0·047; sie waren also innerhalb der Fehlergrenze gleich, d. h. man erhält gemäss Gleichung (4') bei verschiedenen ν_0-Werten gleiche k'-Werte[1]. Bei der gleichen Elektrolytkonzentration, aber mit dem kleineren anfänglichen Solgehalt von 0·051 g Cu im Liter ergab sich ein kleinerer k'-Wert von 0·027. Wir möchten vorerst bezweifeln, ob dies einen Widerspruch gegen Gleichung (4') bedeutet und eher annehmen, dass bei dem kleineren Solgehalt namentlich die Anfangswerte des k' zu klein sind. Dafür spricht der Umstand, dass bei dem Parallelversuch ohne Rühren die Inkubationszeit bei dem kleinsten Solgehalt besonders ausgesprochen war.

Der Temperatureinfluss ist in gutem Einklang mit der Theorie von Smoluchowski. Für die rasche Koagulation folgt aus Gleichung (2), dass k die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen sollte, wie der Ausdruck $\frac{T}{\eta}$, da die anderen Grössen in jener Gleichung merklich temperaturunabhängig sind. Nimmt man an, dass ξ gleichfalls nur wenig temperaturabhängig ist — es steckt ja im ξ wesentlich der mit der Konzentration veränderliche kapillarchemische Einfluss, der bei der langsamen Koagulation die Abhängigkeit der Ko.G. von der Konzentration der Elektrolyte bestimmt — so sollte auch k' die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen, wie k. Es sollte also k' dem $\frac{T}{\eta}$ proportional sein, also $k' = A\frac{T}{\eta}$. Tabelle 15 zeigt, dass dies weitgehend zutrifft.

Nach diesen Erfahrungen möchten wir die Auffassung Smoluchowskis für richtig halten, dass der Verlauf der langsamen Koagulation der der raschen ähnlich ist, und dass der so oft beobachtete

---

[1]) Es ist zu bedenken, dass die Konstante k (bzw. k') nicht identisch ist mit der spezifischen Koagulationszeit ϑ. Man hat

$$\Sigma\nu = \frac{\nu_0}{1 + k\nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{\vartheta}}, \quad \text{also} \quad \vartheta = \frac{1}{k\nu_0}.$$

Im Gegensatz zu k ist ϑ der Konzentration umgekehrt proportional.

autokatalytische Verlauf der langsamen Koagulation durch Umstände bedingt ist, die mit dem Messverfahren und nicht mit der Koagulation an sich zu tun haben.

Tabelle 15.

Einfluss der Temperatur auf die Ko.G. des CuO-Sols mit Na_2SO_4 als Koagulator.

$A = 0.000001078$; $c = 0.123$ Millimol im Liter.

t°	T	η	$\frac{T}{\eta}$	k' (beob.)	k' (ber.)
3	276	0·0161	17140	0·019	0·018
18	291	0·0106	27460	0·027	0·030
37	310	0·00694	44670	0·051	0·048

II. Versuche, bei denen sich ein peptisierender Einfluss des Rührens äussert.

1. Versuche mit Au-Sol.

Das Au-Sol wurde nach dem Formaldehydverfahren hergestellt. Es hatte eine rein rubinrote Farbe. Die Koagulation wurde an der Änderung der Farbe verfolgt: sie schlägt ja bei Elektrolytzusatz um, wird purpurn, blau und dann immer heller blau und durchsichtiger, weil die Goldteilchen gröber werden, als vereinzelte Flocken in der Flüssigkeit schwimmen und sich schliesslich als schwarzes Pulver absetzen. Man darf sich nicht vorstellen, dass man es beim Au-Sol etwa mit einer rein peptisierenden Wirkung zu tun hat. Die die Koagulation befördernde Wirkung macht sich unter vielen Versuchsbedingungen unverändert geltend, unter anderen überwiegt aber der peptisierende Einfluss. Die dazu nötigen Bedingungen sind vor allem geringe Elektrolytkonzentration und Kationen, die nicht zu stark koagulierend wirken, also vor allem die ein- und zweiwertigen Kationen der Leichtmetalle. Der peptisierende Einfluss ist besonders deutlich, wenn man folgendermassen vorgeht: Es wurden zwei Solproben mit der gleichen Menge einer Elektrolytlösung, z. B. einer Lösung von $MgCl_2$ versetzt; die eine wurde sofort einige Zeit gerührt, dann längere Zeit sich selbst überlassen, schliesslich kurze Zeit von neuem gerührt; die zweite wurde längere Zeit sich selbst überlassen, dann ebensolange wie die erste gerührt. Tabelle 16 zeigt, dass die erste Probe merklich weniger koaguliert ist als die zweite.

Tabelle 16.

Einfluss des Rührens bei der Koagulation eines *Au*-Sols mit $MgCl_2$.

$c = 0{\cdot}427$ Millimol im Liter.

Pause vor dem Rühren Min.	Rührzeit Min.	Zweite Pause Min.	Zweite Rührzeit Min.	Aussehen des Sols
0	7	15	3	Violett, keine Teilchen sichtbar.
18	3	—	—	Blassrot; es hatten sich dicke schwarze Flocken abgesetzt.

Dies ist wohl nur so zu erklären, dass infolge des anfänglichen Rührens die zunächst entstehenden Zweifach- und Dreifachteilchen immer wieder zerschlagen werden; sie wachsen also gar nicht so rasch zu der Grösse heran, in der die Rührung wesentlich die Koagulation begünstigt. Sind die Teilchen dagegen ruhig herangewachsen, so gelangen sie eben in diese Grössenordnung, und werden durch das Rühren rascher koaguliert. Ähnliche Versuche mit dem gleichen Erfolge wurden mit $SrCl_2$ ausgeführt.

Es stellte sich nun heraus, dass die Koagulation durch nachträgliches Rühren um so ausgesprochener ist, je länger die Pause, die man nach dem Zusatz des Elektrolyten verstreichen lässt, vorausgesetzt, dass überhaupt Art und Konzentration des Elektrolyten für ein Peptisieren günstig sind. Rührt man also von vornherein während des Elektrolytzusatzes, so braucht man eine höhere Elektrolytkonzentration, um in bestimmter Zeit eine gegebene Farbe des koagulierenden Sols zu erreichen, als wenn man einige Zeit wartet, bis man mit dem Rühren beginnt. Da sich hierbei die regelrechte, durch Rühren nicht weiter beeinflusste Koagulation vollzieht, die schliesslich so grosse Teilchen entstehen lässt, dass man sie durch Rühren weiter vergrössern kann, so wird man von den stark koagulierenden Kationen eine kleinere Konzentration nötig haben, um bei der gleichen Behandlung den gleichen Koagulationszustand zu erreichen, als bei den schwächer koagulierenden Kationen. Ein Vergleich der verschiedenen Alkalikationen wurde durchgeführt und zwar folgendermassen: Nach dem Zusatz des Elektrolyten wartete man 5 Minuten, rührte dann und hatte den Elektrolytzusatz derart gewählt, dass nach 10 Minuten derselbe Farbenumschlag von rot in blaurot eingetreten war, wie man ihn bei kleinerer Elektrolytkonzentration in 10 Minuten ohne Rühren erhielt.

In der Tabelle 17 findet man neben den ohne Rühren gefundenen Elektrolytkonzentrationen, die den gewöhnlichen Koagulationswerten entsprechen, die höheren Elektrolytkonzentrationen, die man findet, wenn man in der eben beschriebenen Weise rührt. Man sieht, dass die beiden Reihen durchaus parallel gehen.

Tabelle 17.
Vergleich von Koagulationswerten eines *Au*-Sols mit und ohne Rühren.

Elektrolyt	Koagulationswert (Millimol im Liter)	
	ohne Rühren	mit Rühren
LiCl . . .	21	27
NaCl . . .	20	22
KCl. . . .	17·5	20·5

Zum gleichen Ergebnis führten Messungsreihen mit zweiwertigen Kationen.

Übrigens mag noch eine Versuchsreihe angeführt werden, aus der hervorgeht, dass auch ein unmittelbarer Vergleich von gerührten und ungerührten Solen bei kleinen Elektrolytkonzentrationen die peptisierende Wirkung erkennen lässt, während bei einer grösseren die koagulierende stärker zu Tage tritt (siehe Tabelle 18).

Tabelle 18.
Vergleich der Koagulation eines *Au*-Sols mit *KCl* bei verschiedener Elektrolytkonzentration.

c (Millimol im Liter)	Behandlung des Sols	Aussehen des Sols
22·9	Ungerührt	Nach 5 Min. blaurot
22·9	Gerührt	Nach 5 Min. noch rot
38·5	Ungerührt	Nach 3 Min. Farbe: Übergang von Purpur nach Hellblau; Teilchen sind nicht sichtbar.
38·5	Gerührt	Nach 3 Min. Farbe: Hellblau, schwarze Teilchen mit dem blossen Auge sichtbar

Bei der Koagulation mit $La(NO_3)_3$ machten sich einige Besonderheiten bemerkbar, die erwähnt zu werden verdienen. Die Koagulation tritt bei sehr kleiner Konzentration ein, und da bei solchen stark entladend wirkenden hochwertigen Ionen der Abfall der ζ-c-Kurve sehr steil ist, so ändert sich die Ko.G. stark bei kleinen Änderungen der Elektrolytkonzentration. Messungen über den Einfluss des Rührens auf die Ko.G. lassen

sich daher schwer ausführen. Oberhalb einer Konzentration von 0·02 Millimol im Liter wird das Sol umgeladen. Die Koagulation verläuft langsamer als z. B. bei 0·01 Millimol. Rührt man in diesem Gebiet der Umladung — die Versuche wurden bei einer Konzentration von 0·49 Millimol im Liter angestellt —, so tritt eine rasche Koagulation ein, einerlei ob man 1·2 oder 5 Minuten nach dem Elektrolytzusatz wartet. Der Zustand des umgeladenen Sols ist also unbeständig. Überlässt man aber das Sol sich selbst, so ändert sich im Laufe von zwei Stunden die Farbe praktisch nicht, wohl aber beginnen sich die Teilchen mit purpurroter Farbe abzusetzen, eine Erscheinung, die schon Kruyt und Fräulein Adriani[1]) bei der Koagulation eines alkalischen Goldsols mit $Th(NO_3)_4$ beschrieben haben. Schüttelt man das Sol in diesem Zustand, so schlägt die Farbe rasch in blau um. Die Erscheinung ist wohl folgendermassen zu erklären. In diesem alkalischen Goldsol kommt es nicht so sehr auf eine Entladung durch $La^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen als auf ein Zusammentreten der negativen Au-Teilchen mit den positiven, kolloidgelösten Teilchen von $La(OH)_3$, bzw. $Th(OH)_4$ an. Die Goldteilchen sind also voneinander durch Schichten von $La(OH)_3$ getrennt, und ihre Annäherung ist nicht so gross, dass sich die rote Farbe zu ändern brauchte. Schüttelt man aber, so werden die Teilchen einander so stark genähert, dass der Farbenumschlag in blau vor sich geht. Man erinnere sich in diesem Zusammenhange der Versuche von Zsigmondy und Kirchner[2]) über das Verhalten von Goldteilchen in einem Gelatinegel, bei dem die rote Farbe des feuchten Gels in blau umschlug, wenn es austrocknete und sich die Teilchen näherten, während es wieder rot wurde, wenn man das Gel zum Quellen brachte.

2. Versuche mit Fe_2O_3- und V_2O_5-Sol.

Einige Versuche mit Fe_2O_3-Sol lehrten, dass zweifellos eine peptisierende Wirkung des Rührens vorhanden ist, wie die nachfolgende Tabelle erkennen lässt.

Tabelle 19.
Einfluss des Rührens bei der Koagulation des Fe_2O_3-Sols mit Na_2SO_4.

c (Millimol im Liter)	Aussehen des Sols	
	nach 10 Min. ohne Rühren	nach 10 Min. langem Rühren
1·3	Das Sol ist sofort trübe	Anfangs ist das Sol durchsichtiger, wird nach u. nach getrübt.
2·0	Vollständ. Flockung. Niederschlag setzt sich rasch ab	Vollständ. Flockung. Niederschlag setzt sich langsam ab

Es ist ja bekannt, dass sich die Flocken des Fe_2O_3-Sols vielfach leicht peptisieren lassen[3]).

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. **27**, 658 (1918); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **39**, 609 (1920).
[2]) Ann. d. Physik (4) **15**, 573 (1904).
[3]) Siehe Linder und Picton, Journ. Chem. Soc. **87**, 1926 ff. (1905).

Bei einem alten V_2O_5-Sol, das nach dem Verfahren von Biltz [1]) bereitet war, liess sich äusserlich bei einer Koagulation mit $BaCl_2$ und $La(NO_3)_3$ kein Unterschied erkennen. Aber beim Filtrieren war eine ausgesprochene Verschiedenheit vorhanden. Das ungerührte Sol filtrierte sehr langsam, das gerührte schnell. Hier hat das Rühren wohl die Wirkung gehabt, dass es die watteartige Masse, die bei der Koagulation dieses Sols entsteht, verdichtete und wasserärmer gemacht hat, so dass die Teilchen nicht so weit in die Poren des Filters eindringen und sie nicht so stark verstopfen konnten.

III. Erörterung der Ergebnisse.

Eine Reihe theoretischer Folgerungen sind bereits unmittelbar im Anschluss an die Versuche erörtert worden, so namentlich die Gültigkeit der Smoluchowskischen Theorie bei der Koagulation des CuO-Sols. Eine Frage kann aber jetzt erst beim Überblicken aller Messungen besprochen werden, nämlich die: Warum wirkt das Rühren manchmal peptisierend und manchmal die Koagulation begünstigend? Das verschiedene Verhalten erklärt sich wohl folgendermassen: Treten bei der Koagulation die Teilchen rasch sehr dicht zusammen und bilden sie in dieser Weise bald grössere Flocken, so werden sie schnell die Grösse erreichen, bei der nach Smoluchowski der die Koagulation begünstigende Einfluss des Rührens stärker und stärker bemerkbar wird. Dies ist also wahrscheinlich beim CuO-Sol der Fall. Dass hier die Teilchen so leicht dicht aneinandertreten, hängt vielleicht damit zusammen, dass die Ladung des Sols von vornherein nicht gross ist; nach Tabelle 7 beträgt ζ nur 31 Millivolt. Wenn dagegen die Teilchen beim Beginn der Flockenbildung verhältnismässig weit voneinander entfernt bleiben, so besteht die Möglichkeit, dass die Anziehung zwischen ihnen gering ist und sie wieder leicht durch Rühren voneinander getrennt werden. Eine solche nur geringe Annäherung kann von verschiedenen Umständen begünstigt sein, z. B. von einer verhältnismässig hohen Ladung. So beträgt das ζ des Goldsols von vornherein 55 Millivolt und war nach Zusatz von 24 Millimol $LiCl$ noch immer 35 Millivolt, also grösser als das ζ des reinen CuO-Sols. Die peptisierende Wirkung des Rührens wird sich daher namentlich bei kleinen Elektrolytkonzentrationen bemerkbar machen und bei Elektrolyten, die an sich nicht allzu stark koagulieren, d. h. eben unter Bedingungen, unter denen die Entladung noch gering ist. Selbstverständlich können auch andere

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 1908 (1904).

Umstände, etwa starke Wasserhüllen oder Adsorptionshüllen anderer Stoffe, im gleichen Sinne wirken und einer allzu starken Annäherung der Teilchen entgegenstehen. Dies mag beim Fe_2O_3- und V_2O_5-Sol in Frage kommen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde qualitativ der Einfluss des Rührens auf die Elektrolytkoagulation eines As_2S_3-, Fe_2O_3- und V_2O_5-Sols untersucht, ferner quantitativ sein Einfluss auf die Koagulation eines CuO-Sols.

2. Man konnte eine beschleunigende Wirkung des Rührens von einer verzögernden unterscheiden. Die beschleunigende wurde allgemein beobachtet, wenn die Elektrolytkonzentration hinreichend gross war und die Ionen stark koagulierend, die verzögernde beim Au-Sol und Fe_2O_3-Sol bei kleineren Elektrolytkonzentrationen und schwach oder mässig stark koagulierenden Ionen.

3. Die beschleunigende Wirkung beruht entsprechend der von Smoluchowski entwickelten Theorie so gut wie sicher darauf, dass bei grösseren Teilchen das Rühren das Zusammenballen stark begünstigt und zwar um so stärker, je grösser die Teilchen sind. Im Einklang mit dieser Auffassung war das Rühren um so wirksamer, je länger man nach dem Elektrolytzusatz gewartet hatte, je grössere Flocken sich hatten bilden können.

4. Der verzögernde Einfluss des Rührens beruht auf einer Peptisation. Sie macht sich um so eher geltend, je kleiner die Elektrolytkonzentration ist und je schwächer koagulierend die Ionen sind.

5. Die zahlenmässig bestimmten Koagulationsgeschwindigkeitskurven bei einem CuO-Sol hatten bei den ohne Rühren angestellten Versuchen fast durchweg einen autokatalytischen Verlauf, d. h. die Kurven waren S-förmig mit einer anfänglichen Inkubationszeit. Die Inkubationszeit wurde um so vollständiger zum Verschwinden gebracht, je grössere Elektrolytkonzentrationen man verwendete und je stärker man rührte.

6. Die unter 5. beobachteten Tatsachen lassen sich am besten folgendermassen, anknüpfend an die Anschauungen von Smoluchowski, erklären: Der autokatalytische Verlauf beruht nicht auf der Koagulation selbst, sondern darauf, dass man die anfänglich recht kleinen und nur spärlich vorhandenen koagulierten Flocken durch Zentrifugieren nicht entfernen kann. Bei grösseren Elektrolytgehalten bilden sich die koagulierenden Flocken rasch und reichlicher und sie treten unter dem Einfluss des Koagulierens zu so grossen Flocken zusammen, dass sie sich leicht durch Zentrifugieren von den kleinen Einzelteilchen trennen lassen.

7. Die beim raschen Rühren erhaltenen Kurven können demnach als wahre Koagulationsgeschwindigkeitskurven aufgefasst werden, bei denen man die Abnahme der Zahl der Einzelteilchen verfolgt. Sie gehorchen in der Tat der Koagulationstheorie von Smoluchowski und können nach der Gleichung

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{(1 + k'\nu_0 t)^2} \quad \text{bzw.} \quad k' = \frac{1}{t}\left(\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_1}} - 1\right)$$

wiedergegeben werden. Hier ist ν_0 die anfänglich vorhandene Zahl der Einzelteilchen, ν_1 ihre jeweilig vorhandene Zahl, t ist die Zeit und k' eine Konstante.

8. Auch der Temperatureinfluss ist im Einklang mit der genannten Theorie; die Konstante k' ist dem Ausdruck $\frac{T}{\eta}$ proportional. Hier ist T die absolute Temperatur und η der Zähigkeitskoeffizient.

9. Es zeigt sich wieder der ungeheure Einfluss der Elektrolytkonzentration auf die langsame Koagulationsgeschwindigkeit. Sie lässt sich im Einklang mit Versuchen von Fräulein Schalek und Szegvari durch eine Gleichung

$$\ln k' = \varkappa c - \mathfrak{c}$$

wiedergegeben (c ist die Elektrolytkonzentration, $\varkappa$ und $\mathfrak{c}$ sind Konstanten).

10. Durch vielstündiges Rühren gelingt es, das CuO-Sol auch ohne weiteren Elektrolytzusatz zu koagulieren, wobei die Ladung der Teilchen wie bei einer Elektrolytkoagulation abnimmt.

Über den Einfluss von Gasbeladungen bei Platinkatalyse.

Von

Georg Käb.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 1. 25.)

a) Einfluss der Gasbeladungen bei der Herstellung von Platinmohr.

Die Frage, welchen Einfluss Gasbeladungen z. B. mit Wasserstoff oder Sauerstoff auf die katalytische Wirksamkeit von Platinmetallen haben, ist schon von vielen Forschern behandelt und von mir auf Anregung von Prof. G. Bredig in folgenden Versuchen neu aufgenommen worden[1]:

Bei der Wahl der Methodik zur Untersuchung dieser Frage scheint es wichtig zu sein, schon bei der Darstellung eines Metallmohrs, das späterhin auf seine Aktivitätsabhängigkeit von verschiedenen Agenzien in katalysierten Reaktionen untersucht werden soll, wohl definierte Zustände schaffen zu können. Bei den chemischen Darstellungsmethoden erhielt man bisher stets Mohre mit den verschiedensten, stets wechselnden Beladungen, z. B. von Wasserstoff, Sauerstoff usw., die sich bekanntlich vollständig nur schwer unter Gefahr der Veränderung des Gefüges und der chemischen Natur des Mohres entfernen lassen.

Wir stellen deshalb Platinmohre durch Zerstäubung von Platindrähten in reinen Gasen von Atmosphärendruck mit Hilfe einer oszillierenden elektrischen Entladung dar. In unten gezeichneter Apparatur, in der die Platinzerstäubung vorgenommen wurde, bedeuten z_1 und z_2 Silberdrähte mit aufgesetzten Platinspitzen, zwischen denen

[1] Nähere Einzelheiten vgl. Dissertation G. Käb, Über die Katalyse mit Platin. Karlsruhe i. B., 1924.

der Entladungsfunke übersprang. Der erzeugte Platinrauch wurde mit Hilfe der Entstaubungselektroden von Silber, e_1 und e_2, an denen eine Spannung von 2500 Volt lag, gesammelt. k_1 und k_2 sind die Zuführungsstellen der Hochspannungsleitung, z_3 ist ein von z_2 isolierter Silberdraht, welcher zusammen mit z_2 den Heizdraht s mit Strom versorgen konnte, um bei Bedarf die beiden Zerstäubungsspitzen zwecks Austreibung von Gasen zu erwärmen. Durch den Dreiweghahn h_1 und das Rohr g konnten Gase zugeführt, durch den Dreiweg h_2 abgeführt bzw. abgepumpt werden. Die Röhre war derart abgedichtet, dass mit Hilfe einer Gädeschen Quecksilberluftpumpe ein Vakuum von einigen hunderttausendstel bis zehntausendstel mm *Hg* für den Partialdruck eines in der Röhre befindlichen Gases erreicht werden konnte. Die Erzeugung von aktivem Mohr nach obiger Methode, die erst nach einer grossen Anzahl erfolgloser Versuche in befriedigender Weise durchgeführt werden konnte, mit Wasserstoff als Füllgas gestaltete sich folgendermassen:

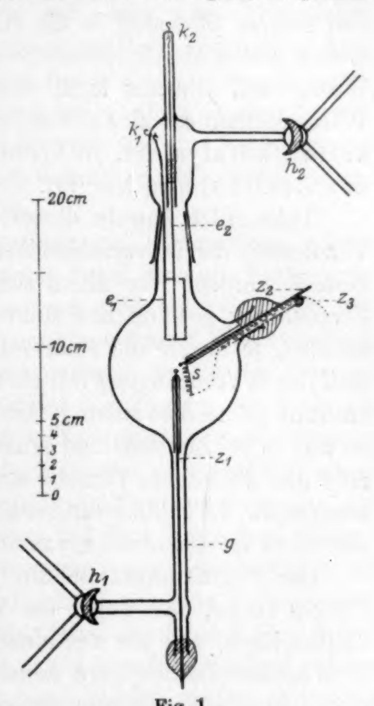


Fig. 1.

Nach gründlicher Evakuierung der Röhre mit der Gädepumpe und mehrmaliger Durchspülung derselben mit dem Füllgas wurde sorgfältig gereinigter und getrockneter Elektrolytwasserstoff eingefüllt und mit Hilfe eines Induktoriums und einer passenden Kapazität eine oszillierende Entladung zwischen den Platinspitzen der Elektroden z_1 und z_2 erzeugt. Der dabei langsam entstehende Platinrauch sammelte sich auf den Entstaubungselektroden e_1 und e_2. Brachte man in der Röhre unter Vermeidung des Luftzutritts wässerige Ameisensäurelösung (ein Gemisch von 4·7 Mol HCO_2H und 6·1 Mol HCO_2Na pro Liter) mit dem Platinmohr zusammen[1]), so war bei Zimmer- und auch bei Wasserbadtemperatur keine Spur einer Reaktion zu beobachten, während bekannt-

[1]) Die Prüfung auf Aktivität eines Mohrs geschah immer mit Hilfe dieser Lösung. Grobe Aktivitätsunterschiede zeigten sich einwandfrei in einer verschieden starken Gasentwicklung bei Verwendung immer gleicher Mohrmengen.

lich aktives Platinmohr schon bei Zimmertemperatur die Ameisensäure in CO_2 und H_2 zerlegt, also eine Reaktion katalysiert, welche die Umkehrung einer Hydrierreaktion vorstellt. Das obige Mohr wurde als inaktiv bezeichnet. Aktivieren lässt es sich, indem man es einige Zeitlang (4 Stunden) dem Hochvakuum der gehenden Gädepumpe aussetzt und sodann mit Luft in Berührung bringt. Das best aktive Mohr wurde erhalten, wenn das Pumpen öfter unter Einlassen von Luft oder auch von reinem Stickstoff in die Röhre unterbrochen wurde; das ist aber weiter nichts als die Herstellung eines höheren Vakuums in bezug auf Wasserstoff. Daraus folgt, dass Platinmohr, durch Zerstäubung in Wasserstoffatmosphäre gewonnen, um so besser den Ameisensäurezerfall katalysiert, je kleiner sein Gehalt an Wasserstoff von der Zerstäubung her ist.

Tatsächlich konnte dieser Schluss durch eine grosse Anzahl von Versuchen, die in verschiedenster Richtung angestellt wurden, sichergestellt werden. Vor allem zeigte ein in Wasserstoffatmosphäre durch Zerstäubung gewonnenes Mohr eine um so bessere katalytische Wirksamkeit, je länger die Pumpzeit gewählt wurde. Wurde der Wasserstoff durch Verdrängung mittels sauerstofffreiem Stickstoff aus der Röhre entfernt (ohne Anwendung von Vakuum) und das Mohr sodann gelüftet, so war es bei Zimmer- und Wasserbadtemperatur völlig inaktiv, während eine aus demselben Versuch stammende Mohrprobe, dem Hochvakuum ausgesetzt, bei Zimmertemperatur schon gut, bei Wasserbadtemperatur stürmisch die Ameisensäure zersetzte und diese Fähigkeit tagelang behielt.

Die Platinmohrdarstellung in sorgfältig gereinigtem Stickstoff als Füllgas zeigte, dass sogar ein Wasserstoffgehalt der zu zerstäubenden Platinspitzen, den sie aus einem vorhergehenden Zerstäubungsversuch in Wasserstoffatmosphäre erhielten, stets Mohr geringer Aktivität entstehen liess. Wurde nun ein solches Mohr dem Hochvakuum wie oben ausgesetzt und gelüftet, so unterschied es sich in seiner Aktivität gegen Ameisensäure nicht mehr von den best aktiven Mohren, die durch Zerstäubung in Wasserstoffatmosphäre gewonnen wurden.

Auch gelang die Erzeugung höchst aktiven Mohrs auf folgende Weise: Entstaubungselektroden waren ein Platindraht und ein feinmaschiges Platindrahtnetz; die Zerstäubungselektroden enthielten etwas Wasserstoff. Es wurde durch mehrstündiges Vakuum für gründliche Entgasung der Entstaubungselektroden gesorgt, die Röhre mit reinem Stickstoff gefüllt und dann das Platin zerstäubt. Während bei sonst gleicher Versuchsdurchführung jedoch bei Verwendung von Silberentstaubungselektroden nach Lüftung stets wenig aktives Platinmohr

erhalten wurde, erwies sich das entstehende Mohr hier regelmässig sehr gut aktiv, im Falle der Vermeidung der anfänglichen Entgasung jedoch schlecht aktiv. Die vorher von Wasserstoff durch lang andauerndes Vakuum weitgehend entgasten Platinentstaubungselektroden sorgten durch Absorption für Niedrighaltung des Partialdruckes des stets bei der Zerstäubung frei werdenden Wasserstoffs, so dass das entstehende Mohr mit einem nur sehr geringen Wasserstoffgehalt aus der Zerstäubung hervorgehen konnte und deshalb noch gut aktiv war. Umgekehrt wirkten Platinentstaubungselektroden, wenn ein Mohr nach einer Zerstäubung in reiner Wasserstoffatmosphäre durch Pumpen von Wasserstoff befreit und dadurch aktiviert werden sollte, als Wasserstoffreservoire, die nur langsam ihren Wasserstoff abgaben und eine Verlängerung der Pumpzeit bedingten, verglichen mit Versuchen, in denen Silberentstaubungselektroden verwandt wurden.

Die Aktivierung unseres wasserstoffhaltigen Platinmohrs gelang auch allein mit Luftsauerstoff. Es zeigte sich dabei, dass zur Entfernung des Wasserstoffs aus dem Mohr, was ja nach dem oben Gesagten mit Aktivierung gleichbedeutend ist, dieses noch von freiem Wasserstoffgas von optimaler Konzentration umgeben sein musste. Betrug der Wasserstoffdruck 4 mm in der Röhre, so entstand bei Zugabe von Luft gut aktives Mohr. Verringerung des Wasserstoffdruckes bedingte offenbar an der Oberfläche des Mohrs bei Luftzugabe eine zu geringe Wasserstoffverbrennung und damit *eine zu niedrige Temperatur*, um die Wasserstoffmengen aus dem Platininneren auf dem Wege der Diffusion nach aussen und darauf durch Verbrennung zum Verschwinden zu bringen. In diesem Falle konnte durch Hochvakuum eine Verbesserung der Aktivität erreicht werden. Wurde der Wasserstoffdruck über 4 mm hinaus vergrössert, so entstand bei Luftzugabe ebenfalls weniger aktives Mohr, das sich jedoch durch Hochvakuum nicht weiter aktivieren liess. Hieran ist offenbar nicht die ungenügende Wasserstoffentfernung schuld, sondern die *Oberflächenverkleinerung infolge Zusammenschweissens der Platinteilchen* zu grösseren Aggregaten infolge einer *zu intensiven Wasserstoffverbrennung*; denn weitere Steigerung des Wasserstoffdruckes lässt bei Luftzugabe unter Selbsterwärmung, ja sogar oft durch Erglühen, inaktiven grauen Platinschwamm entstehen.

Bei der schnellen Verbrennung des Wasserstoffs des Platin*inneren* durch Zugabe von Luftsauerstoff war stets eine Schrumpfung des Mohrs bemerkbar, während bei vorheriger Entfernung des Wasserstoffs aus dem Inneren des Mohrs durch Evakuierung die Verbrennung von neu

hinzugegebenem Wasserstoff durch das Mohr keine Volumenveränderung mehr erkennen liess. Nach Graham[1]) erleidet wasserstoffhaltiges Palladium bei Entzug des Wasserstoffs eine starke Kontraktion, die also auch hier beim Platin beobachtet wurde. Die Entgasung durch Vakuum schreitet so langsam vorwärts, dass eine Kontraktion hierbei sich nicht beobachten lässt.

Eine Anzahl von Versuchen, in denen an Stelle von Wasserstoff Kohlenoxyd verwendet wurde, ergaben ein ähnliches Bild wie bei Wasserstoff als Füllgas; auch hier zeigte sich gesteigerte Inaktivierung eines Mohrs beim Anwachsen eines Kohlenoxydgehaltes von der Zerstäubung her. Doch gelang die Entfernung des eingeschlossenen Kohlenoxyds leichter als die von Wasserstoff.

In den bisher beschriebenen Versuchen wurde stets nach der Zerstäubung und Abpumpen eines schädlichen Gases (H_2 oder CO) aus dem Mohr dieses vor der Aktivitätsprüfung mit Luft in Berührung gebracht. Es zeigte sich aber durch eine Anzahl Versuche, in denen weitgehender Ausschluss von freiem Sauerstoff (auch aus der Ameisensäurelösung) gewährleistet war, dass das Mohr trotzdem, allerdings etwas geringer als im Falle vorheriger Berührung mit Luftsauerstoff, den Ameisensäurezerfall katalysieren konnte. Dieses Resultat konnte wiederholt bei Änderung der Versuchsanordnung bestätigt werden. Besonders deutlich geht dies aus folgendem Versuch hervor:

Die mit silbernen Entstaubungselektroden ausgestattete Röhre wurde nach gründlicher Evakuierung mit reinem Wasserstoff beschickt und in diesem Gase sodann einige Zeit der Induktionsfunke zwischen den Platinspitzen der Zerstäubungselektroden in Gang gesetzt. Erfahrungsgemäss beladen sich dabei die Spitzen mit Wasserstoff. Der in der Röhre befindliche Wasserstoff wurde sodann unter peinlichem Ausschluss von Luft durch reinen Stickstoff ersetzt, in dem die Zerstäubung vorgenommen wurde. Währenddessen wurde Ameisensäure-Natriumformiatgemisch obiger Zusammensetzung am Rückflusskühler unter Durchleiten reinen Stickstoffs gekocht und so von gelöstem Luftsauerstoff befreit. Der Stickstoff nahm dabei seinen Weg durch einen Dreiweghahn, der mit der Zerstäubungsröhre in Verbindung gebracht werden konnte. Durch Umstellen des Dreiweghahns und durch geringen Unterdruck in der Röhre wurde die im Stickstoffstrom erkaltete Ameisensäure in die Röhre gesaugt, so dass dabei die Ameisensäure den Weg nahm, durch den zuvor der Stickstoff strömte. Nach dem

[1]) Jahresbericht über Fortschritte der Chemie 1868, S. 140.

Abschliessen der Röhre wurde durch Schütteln das Mohr, von dem also Sauerstoff völlig ferngehalten war, mit der Ameisensäure zusammengebracht. Bei Zimmertemperatur konnte keine Gasentwicklung beobachtet werden; aber bei geringer Temperatursteigerung begann die Gasentbindung, die sich bei Wasserbadtemperatur steigerte und anhielt. Trotz des Ausschlusses von Sauerstoff, ja sogar bei geringem Wasserstoffüberschuss von der Zerstäubung her, war somit das Mohr aktiv erhalten worden. Die Annahme von verschiedener Seite, dass Platin ohne Sauerstoffgehalt die Übertragung von Wasserstoff auf katalytischem Wege nicht bewerkstelligen könne, wird also durch diesen Versuch wenig wahrscheinlich gemacht.

Versuche, Mohr mit ozonhaltigem Sauerstoff zu aktivieren, liessen keinen Unterschied im Aktivierungsvermögen im Vergleich zu Luftsauerstoff erkennen.

War freier Sauerstoff während der Zerstäubung dem Stickstoff als Füllgas beigemischt, so bedingte auch er gleich Wasserstoff oder Kohlenoxyd bei steigender Konzentration abfallende Aktivität des entstehenden Mohrs und zwar in weit stärkerem Masse als Wasserstoff. Eine geringe Beladung der Platinzerstäubungsspitzen mit Sauerstoff durch Glühen an der Luft bedingte bereits fast völlige Inaktivität des bei Zerstäubung in Stickstoffatmosphäre entstehenden Mohrs, dessen Aktivierung nicht gelang. Bei der Zerstäubung in Luft oder gar in Sauerstoff wurde ein brauner Staub (sicher oxydischer Natur) erhalten, der beim Eintragen in Ameisensäure seine Farbe in Schwarz änderte, aber völlig inaktiv blieb. Auch seine Aktivierung gelang nicht.

Wir finden also, dass in der angeführten Reihenfolge wachsender Affinität zu Platin die Gase N_2 (indifferent), CO, H_2, O_2 bei ihrer Anwesenheit während der Zerstäubung um so stärker inaktivierend wirken, je grösser ihre Konzentration ist, vorausgesetzt, dass nach der Zerstäubung für die Entfernung derselben aus dem Mohr nicht Sorge getragen wird. Am besten aktiv scheint ein Mohr ohne jede Gasbeladung zu sein. Eine oberflächliche Beladung mit Sauerstoff nach der Zerstäubung scheint nur den Zweck zu haben, Beladungen mit den schädlichen Gasen H_2, CO usw. zu beseitigen und bis zum Eintritt des Mohrs in die Reaktion hintanzuhalten; jedoch ist sie für den katalytisch arbeitenden Kontakt nicht nötig und geht, wie folgende elektromotorische Versuche zeigen, in Berührung mit Wasserstoff sofort verloren.

b) Die elektrischen Potentiale an mit Wasserstoff beladenem Platinmohr gegen verdünnte Säuren in ihrer Beziehung zur katalytischen Aktivität des Platins.

Bereits C. F. Thatcher[1]) berichtet über eine starke Änderung der Polarisationsspannung bei der Elektrolyse von Natriumthiosulfatlösungen an Pt-Elektroden, wenn er den Lösungen minimale Zusätze von KCN bzw. $Hg(CN)_2$ einverleibte, von Stoffen, die Bredig und Ikeda[2]) als Kontaktgifte für Platinsol bei der Wasserstoffsuperoxydkatalyse angeben. Als meine Versuche bereits abgeschlossen waren, erschien eine Arbeit von N. Isgarischew und E. Koldaewa[3]), in der die Verfasser an H_2- oder O_2- bespülten Pt-Elektroden in sauren und alkalischen Lösungen unter geringen Zusätzen von KCN, As_2O_3 und H_2S Potentialmessungen anstellten. Sie stellten beträchtliche Potentialänderungen durch die geringen Zusätze fest, die sich qualitativ mit den Resultaten unserer ähnlich durchgeführten Messungen decken. K. A. Hofmann mass in Gemeinschaft mit Ralf Ebert[4]) und in einer Reihe weiterer Arbeiten die Geschwindigkeit der Knallgasvereinigung an mit Platinmetallen überzogenen Tonrohren und gleichzeitig die Potentialausbildung dieser Metallüberzüge gegen verdünnte Schwefelsäure. Er fand, dass die Metallüberzüge im Zustand vorheriger längerer Wasserstoffbeladung einerseits geschwächt waren in ihrer katalytischen Wirksamkeit bei der Knallgasvereinigung und parallel damit, dass das Potential an ihnen edler war, also eine Verschiebung nach der Seite einer Sauerstoffelektrode hin erlitt im Vergleiche zu den vorher mit Sauerstoff behandelten Wasserstoffelektroden, dass letztere also als unedlere Wasserstoffpole gleichzeitig durch grössere Aktivität bei der Knallgaskatalyse ausgezeichnet waren.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde von zwei inaktiven Mohrformen berichtet: von dem in Sauerstoff und von dem in Wasserstoff durch Zerstäubung gewonnenen Mohr, welch letzteres sich einfach durch Entfernung des Wasserstoffs aus dem Mohr aktivieren liess. Sowohl vom aktivierten als auch von den beiden inaktiven Mohren habe ich die Potentiale gegen Ameisensäure-Natriumformiatgemisch bei Wasserstoffgasbespülung gemessen. Um die Messungen überhaupt durchführbar zu machen, musste das durch

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 688 (1904).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 1 (1901).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 83 (1924).

[4]) Ber. **49**, 2369 (1916). Siehe auch M. Bodenstein, Lieb. Ann. **440**, 177 (1924).

Zerstäubung gewinnbare Mohr haltbar auf einem Platinträger niedergeschlagen werden. Dies gelang befriedigend mit Hilfe eines starken elektrischen Feldes. Die mit der Hochspannung in Verbindung stehende, zu platinierende Platinnetzelektrode musste dabei in ständiger vibrierender Bewegung gehalten werden (mit Hilfe eines Elektromagneten, dessen Erregungsstrom durch einen Wagnerschen Hammer geöffnet und geschlossen wurde). Die Potentialmessungen führten zu dem Ergebnis, dass an beiden inaktiven Mohren sich der Wasserstoff stärker kathodisch also edler verhält als am aktiven Mohr. Die Abweichung betrug rund 3 Millivolt.

Beträchtlich grössere Abweichungen im Potential zeigten andere Arten inaktiven Platinmohrs dem aktiven gegenüber, nämlich vergiftete Mohre. Zu unseren Messungen an vergiftetem Platin verwendeten wir einfach herstellbare, elektrolytisch platinierte Platinbleche, die Ameisensäure schwach zersetzten. Auch hier wurde nur mit Wasserstoffgasbespülung gearbeitet. Der Elektrolyt an der zu vergiftenden und an der Bezugselektrode war in jedem Versuch der gleiche und zwar entweder 2 norm. H_2SO_4 oder Ameisensäure-Natriumformiatgemisch. Als Gifte wurden die von Bredig und Ikeda in der bereits zitierten Arbeit als Kontaktgifte für Platinsole bei der H_2O_2-Katalyse bezeichneten Stoffe, nämlich $Na_2S_2O_3$, H_2S, HCN, CO, J_2, JCN, $Hg(CN)_2$ und $HgCl_2$ gewählt. Die Wirksamkeit der Gifte wurde stets in beiden obigen Elektrolytlösungen elektromotorisch festgestellt. Übereinstimmend zeigte sich bei allen Gift enthaltenden Lösungen (die Giftkonzentration betrug $^1/_{100000}$ bis $^1/_{1000}$ mol.), dass der Wasserstoff am Platin, das mit ihnen in Berührung war, sich stets stärker kathodisch, also mit verminderter Lösungstension, d. h. edler betätigte als bei demselben vor der Vergiftung gemessenen Platinmohr. Die Abweichungen im Potential am vergifteten Platin gegenüber dem unvergifteten waren bei den verschiedenen Giften verschieden und erreichten z. B. bei $Na_2S_2O_3$ ($^1/_{1000}$ mol.) in Ameisensäure den Wert 0·242 Volt, in Schwefelsäure bei ungefähr gleicher Giftkonzentration den Wert 0·265 Volt. Stets trat später bei gehendem Wasserstoffgasstrom mit der Zeit wieder eine Annäherung an das Wasserstoffpotential des unvergifteten Platins ein.

Die Potentialmessungen am aktiven, inaktiven und vergifteten Platin lassen sich einheitlich deuten durch die Annahme, dass inaktives und vergiftetes Platin eine geringere Aufnahmefähigkeit für elektromotorisch wirksamen Wasserstoff besitzt als aktives Platinmohr.

c) Zusammenfassung.

1. Die Methode der elektrischen Metallzerstäubung wurde ausgebaut zu einem Verfahren, aktive Platinmohrüberzüge auf beliebigen Metallträgern haltbar niederzuschlagen.

2. Das Studium der Frage der Abhängigkeit der Aktivität eines nach obiger Methode dargestellten Platinmohrs von der Art des Gases, in dem zerstäubt wurde, und von der Behandlung des Mohrs nach seiner Entstehung brachte folgende Resultate:

a) Platinmohr ist um so besser befähigt, die Ameisensäure in CO_2 und H_2 katalytisch zu zerlegen, je weniger Wasserstoff es von der Zerstäubung her enthält. Wird in reinem Wasserstoff zerstäubt und für die Entfernung des Wasserstoffs aus dem Mohr nicht gesorgt, so ist dieses unfähig, auch bei Wasserbadtemperatur die Ameisensäure zu zerlegen. Eine ähnliche Rolle wie Wasserstoff spielt Kohlenoxyd.

b) Die Entfernung des Wasserstoffs aus dem Platin ist schon an sich eine Aktivierung; Beladung mit Sauerstoff ist nicht nötig.

c) Die Zerstäubung von Platin in sauerstoffhaltiger Atmosphäre liefert inaktives Mohr.

d) Die Aktivierung von in einer Hydrierreaktion tätig gewesenem, „ermüdetem“ Platinmohr mit Luftsauerstoff stellt nur die Beseitigung der schädlichen Wasserstoffbeladung vor.

e) Ozon ist vor Sauerstoff in der Fähigkeit zu aktivieren nicht ausgezeichnet.

3. Durch Messung der Einzelpotentiale von wasserstoffbespültem, vergiftetem Platinmohr und von inaktiven, wasserstoffbespülten Mohrformen gegen Ameisensäure oder gegen verdünnte Schwefelsäure wurde ausnahmslos eine Verschiebung der Potentiale gegen die Seite einer Sauerstoffelektrode also zur edleren Seite hin festgestellt verglichen mit einem aktiven Mohr. Das aktivste Mohr ist auch gleichzeitig befähigt, den kräftigsten also unedelsten Wasserstoffpol auszubilden.

Karlsruhe i. B., Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Die Dampfdrucke von festem und flüssigem Benzophenon zwischen 0° und 48°[1].

Von

M. Volmer und P. Kirchhoff.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 1. 25.)

Die von Knudsen[2]) für die Bestimmung der Quecksilberdampfdrucke nach dem Prinzip der Molekularströmung angegebene Methode zeichnet sich vor anderen durch grosse Einfachheit und Genauigkeit aus, lässt sich aber nicht ohne weiteres auf andere Stoffe, z. B. Öle und feste Körper, anwenden. Zweck der vorliegenden Arbeit war daher, nach dem gleichen Prinzip eine Methode auszuarbeiten, welche die Bestimmung der Dampfdruckkurve auch von solchen Körpern gestattet, für welche der von Knudsen gebrauchte Apparat nicht geeignet ist. Als Beispiel wurde Benzophenon gewählt.

Nach Knudsen lässt sich der Dampfdruck eines Körpers aus der in der Zeiteinheit durch eine Röhre und ein enges Loch hindurchgeströmten Dampfmenge berechnen nach der Formel

$$p = \frac{G\,(w_1 + w_2)\sqrt{\frac{1}{\varrho'}}}{t},$$

in welcher G die in der Zeit t und unter dem Dampfdruck p hindurchgeströmte Gewichtsmenge des Dampfes, w_1 den Widerstand des Loches,

---

[1]) Auszug aus der Hamburger Dissertation von P. Kirchhoff, „Methodisches zur Bestimmung der Dampfdruckkurven von festen und flüssigen Stoffen mit sehr niedrigen Dampfdrucken".

[2]) Ann. d. Physik **29**, 179.

w_2 den Widerstand der Röhre, und ϱ' das spez. Gewicht des Dampfes bei der Temperatur der Röhrenwand bezogen auf Sauerstoff bei 0° bedeutet. w_1 und w_2 lassen sich aus den Dimensionen berechnen nach den Formeln

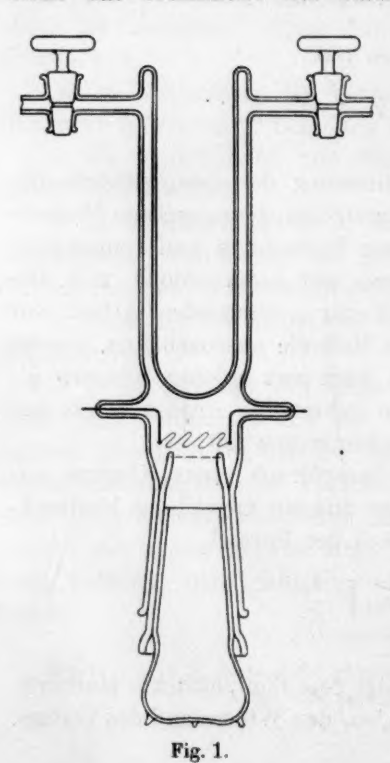
$$w_1 = \frac{\sqrt{2\pi}}{a}$$

in der a die Oberfläche des Loches bezeichnet, und

$$w_2 = \frac{3}{4\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{L}{R^3},$$

in der L die Länge und R den Radius der Röhre bedeuten.

Diese Formel gilt aber nur, wenn die Länge der Röhre mindestens das sechsfache des Radius beträgt, und die freie Weglänge der Moleküle gross ist im Verhältnis zum Röhrendurchmesser. Ist die zweite Bedingung nicht erfüllt, so ist die in der Zeiteinheit durchströmende Gasmenge ausserdem noch abhängig von dem mittleren Druck und dem Reibungskoeffizienten. Wird G in Gramm, die Dimensionen des Loches und der Röhre in Zentimeter und t in Sekunden gemessen, so ergibt sich p in Dyn/qcm.


Fig. 1.

Die wesentliche Abänderung gegenüber der von **Knudsen** angewendeten Methode bestand darin, dass nicht das Volumen der verdampften Substanz bestimmt wurde, sondern der durch die Verdampfung eintretende Gewichtsverlust; daher wurde der Apparat nicht zu einem geschlossenen Ganzen zusammengeschmolzen, sondern die einzelnen Teile durch Schliffe miteinander verbunden. Der Apparat (Fig. 1) war aus Glas hergestellt und bestand aus drei Stücken: einem kleinen Gefäss zur Aufnahme der Substanz, über welches eine auswechselbare Kappe, in die das Platinblech mit den Löchern eingeschmolzen war, geschoben wurde, und einem doppelwandigen Gefäss, in dessen äussere

Wand die beiden ersten Teile unten eingefügt wurden, so dass die Verdampfung in den Raum zwischen den Wänden erfolgte. Dieser Raum stand während des Versuches mit einer Hochvakuumpumpe in Verbindung, und das Gefäss wurde mit flüssiger Luft gefüllt. Der untere Teil mit den Schliffen wurde durch Quecksilber abgedichtet und in einem Thermostaten auf der Versuchstemperatur gehalten. Um das Beschlagen des Platinbleches auf der Unterseite zu verhindern und damit eine Änderung des Widerstandes zu vermeiden, wurde über dem Blech ein dünner Platindraht angeordnet, der elektrisch derartig beheizt wurde, dass gerade die Abscheidung auf der Unterseite des Platinbleches ausblieb.

Bei den Messungen wurden zwei Einsätze mit verschiedenen Lochweiten und den Widerständen 202 bzw. 15·02 angewendet. Der Widerstand des Gefässes von der Oberfläche der Substanz bis zum Platinblech ist keine vom Dampfdruck unabhängige Grösse. Für das in Aussicht genommene Druckintervall wurde er mit 2·69 angesetzt.

Zur Prüfung wurden einige Versuche mit Quecksilber angestellt.

Tabelle 1 gibt die Resultate und zum Vergleich die von Knudsen gefundenen Werte an.

Tabelle 1.

T in Grad C.	p in mm	p (Knudsen) in mm
(Einsatz I: $w_1 + w_2 = 17{\cdot}71$).		
39·8	0·006220 0·006132	0·005966
(Einsatz II: $w_1 + w_2 = 204{\cdot}69$).		
30·2	0·003036 0·002968 0·002970	0·002806
35·5	0·004451 0·004493 0·004500	0·004258
39·8	0·006193 0·006159	0·005966

Die Resultate liegen im ganzen etwas höher als diejenigen von Knudsen, stimmen aber untereinander gut überein. Da bei wiederholter Bestimmung der Widerstände der Öffnungen stets dieselben Werte für diese Grössen gefunden worden waren, ist es möglich, dass

die Abweichung von etwa 3 bis 5 % ihre Ursache auch in einem Fehler bei Knudsen haben kann.

Nach dieser zufriedenstellenden Prüfung wurden in der gleichen Anordnung Messungen mit Benzophenon ausgeführt.

Die Mittelwerte aus den für Benzophenon bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 48° C., unter Benutzung beider Einsätze, gemessenen Dampfdrucken in mm *Hg* sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Bei 40° und 26° C. weichen die Resultate ziemlich stark (18 %) voneinander ab und zwar sind die mit dem grösseren Widerstand gefundenen Drucke die höheren. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei dem kleineren Widerstande die Verdampfung zu schnell erfolgte und daher die Oberfläche der Substanz eine etwas niedrigere Temperatur hatte als das äussere Temperaturbad. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, dass die Dampfdrucke des flüssigen Benzophenons bei 48° C. fast übereinstimmend gefunden wurden, indem hier die bewegliche Flüssigkeit einen besseren Wärmeaustausch ermöglichte, und ferner die kleinere Abweichung (10 %) bei 26° C.

Tabelle 2.

t	p (Einsatz I: $w_1 + w_2 = 17{\cdot}71$)	p (Einsatz II: $w_1 + w_2 = 204{\cdot}69$)
48	0·01075 (flüssig)	0·01050 (flüssig)
40	0·003198 fest	0·003933 fest
32	0·001418	—
26	0·0006859	0·0007614
8	0·0000694	—
0	0·0000203	—

Die Dampfdruckkurve des unterkühlten flüssigen Benzophenons wurde nach einem sehr einfachen Verfahren ermittelt, indem die Temperaturdifferenzen für gleiche Dampfdrucke der festen und flüssigen Phase bestimmt wurden und zwar in der Weise, dass zwischen den Wänden eines hochevakuierten doppelwandigen Gefässes, wie es auch von Volmer und Estermann[1]) bei ihren Untersuchungen über den Verdampfungskoeffizienten verwendet worden war, festes Benzophenon durch Variieren der Temperaturen der äusseren und der inneren Wand hin- und herdestilliert wurde. Als Temperaturdifferenz bei gleichem Dampfdruck wurde derjenige Unterschied zwischen der Temperatur

[1]) Zeitschr. f. Physik 7, 1.

der äusseren und der inneren Wand angesehen, bei welchem an der inneren Wand die flüssige Phase gerade zu erscheinen und bei vorsichtiger Verkleinerung des Temperaturunterschiedes wieder zu verschwinden begann. Die äussere Wand wurde durch ein elektrisch geheiztes Temperaturbad und die innere durch eingefülltes Wasser auf der Versuchstemperatur gehalten. Die Ablesung der Temperaturdifferenz erfolgte durch ein Thermoelement mit Spiegelgalvanometer, das auf Zehntel Grade geeicht war.

Es ergab sich in dem gemessenen Temperaturbereich eine fast lineare Abhängigkeit der Temperaturdifferenzen von den Temperaturen der festen Phase. Die gefundenen Temperaturdifferenzen wurden an

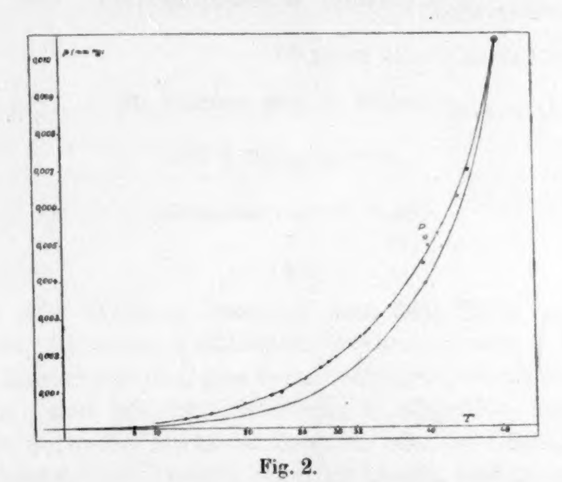


Fig. 2.

die Dampfdruckkurve des festen Benzophenons angetragen, und es wurde daraus die Dampfdruckkurve des flüssigen Benzophenons unterhalb des Schmelzpunktes erhalten, wie in der Fig. 2 dargestellt.

Eine direkte Messung des Dampfdrucks von flüssigem Benzophenon nach der Strömungsmethode bei 40° C. ergab 0·00519 mm *Hg*. Dieser Punkt (*P*) liegt noch etwas oberhalb der aus den Temperaturdifferenzen für flüssiges Benzophenon gefundenen Dampfdruckkurve.

Eine Berechnung des Verhältnisses $\frac{P_{\text{fest}}}{P_{\text{flüssig}}}$ zeigte nun, dass unter Voraussetzung der Richtigkeit des direkt bei 40° C. gemessenen Wertes von $P_{\text{flüssig}}$ und der Gültigkeit der Nernstschen Näherungsformel die Dampfdrucke des festen Benzophenons in diesem Temperaturgebiet um 11 % zu niedrig gefunden waren. Bestätigt wurde dieses Resultat

ferner durch die Berechnung der Schmelzwärme aus den bei 40° und 48° C. gemessenen Dampfdrucken der flüssigen und dem bei 40° C. gemessenen und um 11 % erhöhten Dampfdruck der festen Phase. Es ergab sich hierbei der Wert von 4100 cal., welcher in der Mitte zwischen dem von Tammann[1]) angegebenen (4200) und dem von uns durch eine calorimetrische Messung gefundenen (4000) steht.

Es ist also anzunehmen, dass die nach der Strömungsmethode für das flüssige Benzophenon beim Schmelzpunkt und bei 40° C. gemessenen Dampfdrucke die richtigen sind, dass dagegen die Dampfdrucke der festen Phase in der Nähe von 40° C. um etwa 11 % zu niedrig gemessen sind, dieser Fehler aber wahrscheinlich bei den tieferen Temperaturen kleiner wird.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 64.

Berlin, Frankfurt.

Über die Auflösung fester Körper in Flüssigkeitsoberflächen und die Eigenschaften der dabei entstehenden Schichten.

Von

M. Volmer und P. Mahnert.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 1. 25.)

I.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass feste Stoffe, wie Kampher, Benzoesäure, die höheren Fettsäuren und andere mehr[1]), auf die Oberfläche von Wasser gebracht, eine Verminderung der Oberflächenspannung hervorrufen. Man hat die Erscheinung so aufgefasst, dass die festen Substanzen entweder etwas verdampfen oder in Lösung gehen und dass die Molekeln des Dampfes oder der Lösung sich in der Oberfläche anreichern und dadurch nach bekannten Prinzipien die Oberflächenspannung erniedrigen.

Wir haben die Frage aufgeworfen, ob ein solcher Umweg notwendig ist oder ob nicht etwa die Molekeln des Kristalls direkt in die Oberfläche treten können.

Für eine solche Annahme spricht ein wiederholt beschriebener, aber noch nicht befriedigeud aufgeklärter Versuch[2]). Taucht man nämlich ein Kampherblatt etwa zur Hälfte in Wasser ein, so wird das Blatt in Höhe der Wasseroberfläche glatt durchschnitten.

Um die Frage eindeutig entscheiden zu können, wählten wir ein Beispiel, bei dem Verdampfungs- und Lösungsvorgang gering sind und

---

[1]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie S. 96.

[2]) Frl. A. Pockels, Nature **439** (1891); Gurwitsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 375 (1924).

trotzdem starke Oberflächenspannungserniedrigung leicht festzustellen ist. Berührt man eine mit Hilfe des Röntgenschen Doppeltrichters hergestellte frische Quecksilberoberfläche mit einem Kristall von Benzophenon, so tritt eine Oberflächenspannungserniedrigung ein, die man z. B. qualitativ durch vorher auf die Oberfläche verstäubtes Talkumpulver bemerkbar machen kann. Im Moment der Berührung wird das Pulver an den Rand des Trichters getrieben. Wir prüften die beiden Möglichkeiten, nämlich ob die von der Quecksilberoberfläche aufgenommenen Molekeln a) über den Dampfzustand, b) über den Lösungszustand in die Oberfläche gelangt sind.

a) Ein dicker Glasfaden von etwa 3 cm Länge wurde mit dem einen Ende in flüssiges Benzophenon getaucht, so dass eine kleine Kugel von etwa 2 qmm Oberfläche daran haften blieb, die kristallisierte. Das andere Ende war hakenförmig gebogen zum Aufhängen in einer Mikrowage, deren Empfindlichkeit $1{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ g pro Teilstrich betrug.

Wurde die 20 qcm grosse *Hg*-Oberfläche bei 0° 1 Sekunde lang mit dem Kristall berührt, so nahm sein Gewicht um $G_1 = 8 \cdot 10^{-7}$ g ab. Dagegen war der durch Verdampfung an der Luft während 1 Stunde eingetretene Gewichtsverlust nicht nachweisbar, also jedenfalls kleiner als $G_2 = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ g. Die Geschwindigkeit im ersten Fall ist also mehr als 18000mal so gross. Man könnte aber immer noch sagen, dass die schnelle Wegführung der Moleküle durch die Oberfläche die grosse Beschleunigung verursache.

Auf keinen Fall dürfte aber die Geschwindigkeit grösser werden als die maximal mögliche Verdampfungsgeschwindigkeit bei Ausschluss jeder Hemmung, die sich nach der bekannten Formel berechnet:

$$G_3 = \frac{O}{\sqrt{2\,\pi R}} \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p,$$

wo O die Oberfläche des Kristalls, M das Molekulargewicht, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und p den Sättigungsdruck des Benzophenons bei 0° bedeuten. Letzterer ist für den vorliegenden Fall mit genügender Genauigkeit aus den Messungen von Volmer und Kirchhoff[1]) zu entnehmen. So errechnet sich die in 1 Sekunde maximal verdampfbare Menge bei 0° zu etwa $1 \cdot 10^{-7}$ g.

Selbst bei maximaler Verdampfungsgeschwindigkeit könnte also der durch Verdampfung vom Kristall in die Schicht übergehende Anteil nur $^1/_8$ des insgesamt die Fläche bedeckenden Benzophenons ausmachen.

---

[1]) Siehe die vorangehende Mitteilung.

Es ist somit der exakte Nachweis geliefert, dass nicht der freiwillige Austritt der Molekeln durch Verdampfung hinreichte, um die Geschwindigkeit der Gewichtsabnahme zu erklären, sondern dass der Austritt durch äussere Molekularkräfte beschleunigt wurde.

b) Es bleibt die Möglichkeit, dass die Benzophenonmolekeln zunächst im Innern des Quecksilbers gelöst werden und dann in die Oberfläche treten. Um diese Annahme zu prüfen, wurde die Löslichkeit des Benzophenons untersucht. Zur nächsten Orientierung wurde Benzophenonpulver in einem Schüttelapparat 3 Stunden lang mit Quecksilber kräftig durchschüttelt und nach 24stündigem Stehen abfiltriert. Darauf wurde die Oberflächenspannung des Quecksilbers nach der Tropfenmethode gemessen. Es ergab sich innerhalb der Fehlergrenze Übereinstimmung mit reinem Quecksilber. Wenn das hiernach zu vermutende Resultat, dass Benzophenon in Quecksilber praktisch unlöslich ist, richtig war, so musste die relativ grosse Benzophenonmenge, die sich in einer Quecksilberoberfläche befindet, wenn sie mit einem Kristall berührt wird, sich quantitativ zurückerhalten lassen durch blosse Oberflächenverkleinerung. Diese Messung wurde folgendermassen ausgeführt: Aus einer Glaskapillare tropft kontinuierlich Quecksilber aus. Man bringt das mit Benzophenon versehene Glasstäbchen derart an, dass vor dem Abreissen des Tropfens seine Oberfläche mit dem Kristall in Berührung kommt. Hierbei bedeckt sich der Tropfen mit Benzophenon, was sich sowohl an der Gewichtsabnahme des Kristalls wie auch an der Oberflächenspannungserniedrigung des Quecksilbers feststellen lässt.

Fängt man die Tropfen in einer unten kapillar verengten Glasröhre auf, deren unterer Teil infolge des Kapillargegendruckes immer voll Quecksilber bleibt, so vereinigt sich jeder fallende Tropfen mit dem dort vorhandenen Quecksilber. Derart kann man durch Auffangen einer grossen Zahl von Tropfen deren Gesamtoberfläche auf einen verschwindenden Rest verkleinern. Führte man den Versuch in der beschriebenen Weise aus, so liess sich in der Höhe des Meniskus nach einiger Zeit abgeschiedenes Benzophenon bemerken und zwar als feiner kristallinischer Beschlag an der Glaswand, oder auch, wenn der Versuch bei höherer Temperatur (5° unter dem Schmelzpunkt) angestellt wurde, als flüssiger Beschlag. Letztere Tatsache, auch ein Beispiel der Ostwaldschen Stufenregel, beweist übrigens, abgesehen von der Oberflächenspannungserniedrigung, deutlich, dass das Benzophenon von Quecksilber nicht etwa mechanisch als Pulver mitgeführt wurde, sondern sich im adsorbierten, d. h. molekulardispersen Zustand befand.

Nach genügend langer Zeit wurde das Quecksilber sorgfältig durch die Spitze des Auffangrohres quantitativ entfernt, dann das Rohr beiderseits zugeschmolzen. Darauf wurde es 20 Stunden in einem elektrischen Ofen bei 310° gelassen, wobei nur die kapillare Spitze herausragte. Hier sammelte sich alles Benzophenon, welches schliesslich nach Abtrennen der Spitze mit der Mikrowage gewogen wurde.

Tabelle 1.

Nr.	t^0	$a \cdot 10^6$ g	$x \cdot 10^6$ g	$(a-x) \cdot 10^6$ g
1	18·5	40·0	38·0	2·0
2	16	21·5	20·7	0·8
3	16·5	31·8	26·7	5·2
4	15	39·6	37·1	2·5
5	17·5	41·1	39·0	2·1
6	16	31·0	26·8	3·2

Tabelle 1 gibt in der 4. Rubrik die derartig aus der Oberfläche zurückgewonnene Benzophenonmenge x an, während in der 3. Rubrik die Gewichtsabnahme des Kristalls, also die von Tropfen aufgenommene Menge a enthalten ist. Der Vergleich zeigt, dass tatsächlich bis auf durchschnittlich 7% das Benzophenon durch blosse Oberflächenverkleinerung zurückgewonnen werden kann. Von diesen 7% gehen etwa $^1/_3$ durch Verdampfung vom Kristall verloren, wie sich aus dem Gewichtsverlust des Kristalls bei 17° ohne Berührung mit dem Tropfen in der gleichen Zeit ermitteln lässt. Die fehlenden $^2/_3$ verdampfen offenbar an der Oberfläche des Tropfens; denn da, wie der eingangs erwähnte Versuch zeigt, die Ausbreitung der Molekeln über die Oberfläche schnell erfolgt, so wird die Oberfläche nahezu im Gleichgewicht mit dem Kristall sich befinden, d. h. das Benzophenon in der Quecksilberoberfläche muss fast dieselbe Dampftension wie die Kristalle haben.

Jedenfalls zeigt der Versuch, dass das Benzophenon in Quecksilber überhaupt nicht nachweisbar löslich ist, was übrigens bei der Wahl des Stoffes von vornherein vermutet wurde[1]).

Wir glauben daher die Annahme einer Lösung als Durchgangsstadium von Kristall zur Adsorptionsschicht ausschliessen zu müssen und kommen zu dem Resultat, dass die Molekeln aus dem Kristall direkt in die Oberfläche gelangt sind. Es gibt also ausser dem Verdampfungsvorgang und dem Lösungsvorgang noch einen dritten Naturvorgang, der von einem Kristall zu einem molekulardispersen System

[1]) Es wäre z. B. unmöglich, mit Hilfe der Quecksilberdampfstrahlpumpe derartige organische Dämpfe abzusaugen, wenn bei der Kondensation des Quecksilbers im Vorvakuum die Substanzen irgendwie merklich gelöst würden.

führt, und zwar ist dies der direkte Austritt aus dem Kristall in eine Oberfläche hinein.

In unserem Falle, wo Lösungs- und Verdampfungstendenz minimal sind, ist der bezeichnete Vorgang der wesentlich allein in die Erscheinung tretende. Die Verdampfung selbst wird durch die Berührung beschleunigt, indem ausser der direkten Verdampfung aus dem Kristall noch die Verdampfung aus der sich schnell regenerierenden Absorptionsschicht stattfindet. Ähnlich kann auch bei löslichen Stoffen der Lösungsvorgang durch primäre Oberflächenverteilung beschleunigt werden.

Bei dem Verdampfungsvorgang eines Körpers in einem dichten Gase und bei dem Lösungsvorgang bedingt die Diffusion die Geschwindigkeit des Vorganges, während der Molekülaustritt aus der festen Substanz demgegenüber als praktisch momentan erfolgend angesehen werden kann. Wir wollen, um eine molekulartheoretische Vorstellung von dem Auflösungsvorgang in der Grenzfläche zu erhalten, von dem Austritt der Moleküle aus dem festen Körper absehen und im Anschluss an eine Versuchsanordnung von A. Pockels und Langmuir[1]) einige Betrachtungen über die Ausbreitung eines bereits an der Oberfläche verteilten Stoffes anstellen. Wir denken uns die Oberfläche eines mit Wasser gefüllten rechtwinkligen Glastroges mit Hilfe eines reibungslos beweglichen Papierstreifens in zwei Teile geteilt. Wird der eine Teil mit einer kapillaraktiven Substanz versetzt, so wird der Streifen nach dem anderen Teil hin verschoben. Um diese Verschiebung zu verhindern, muss eine bestimmte Kraft aufgewandt werden, welche gleich der durch den kapillaraktiven Stoff hervorgerufenen Oberflächenspannungsverminderung $\sigma_0 - \sigma$, multipliziert mit der Länge des Streifens, ist, wenn σ_0 die Oberflächenspannung der reinen Flüssigkeit, σ die Oberflächenspannung der durch den kapillaraktiven Stoff verunreinigten Oberfläche bedeuten. Wie Langmuir ausführt, kann man das Versuchsergebnis auch so auffassen, dass die Kraft der Ausbreitungstendenz das Gleichtgewicht zu halten hat, welche die in der Oberfläche adsorbierten Moleküle infolge ihrer Wärmebewegung besitzen. Das durch den Streifen begrenzte System entspricht einer mit einer halbdurchlässigen Wand abgeschlossenen Volumenlösung. Die in der Oberfläche verteilten Moleküle sind in ihrer Ausbreitungsmöglichkeit durch den Papierstreifen begrenzt, — während die Flüssigkeitsmoleküle den benetzten Streifen durchdringen können. Es herrscht also völlige Analogie mit entsprechenden Verhältnissen in einer Volumenlösung.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).

Diese Analogie fehlt aber, wenn man zur Teilung der Oberfläche nicht einen halbdurchlässigen, benetzbaren Streifen, sondern einen undurchlässigen benutzt, wie man es z. B. realisieren kann auf einer Quecksilberoberfläche, die durch einen Glasstreifen geteilt ist. Dann wirkt auf den Glasstreifen, obwohl er nicht halbdurchlässig ist, die entsprechende Kraft nach der reinen Oberfläche hin. Bei Volumenlösungen lässt sich ein solcher Ersatz der halbdurchlässigen Wand durch eine undurchlässige Wand zur Messung des osmotischen Druckes natürlich nicht ausführen. Der Unterschied beruht auf folgendem:

Die Ausbreitung des verteilten Stoffes auf der Oberfläche braucht nicht wie im Innern einer Volumenlösung infolge Durchtritts der Lösungsmittelmoleküle durch die halbdurchlässige Wand stattzufinden, sondern die Ausbreitung kann derart vor sich gehen, dass die Lösungsmittelmoleküle aus der dritten Dimension, aus dem Innern der Flüssigkeit in die verunreinigte Oberfläche treten, während die jenseits des Glasstreifens in der reinen Oberfläche befindlichen Molekeln ins Innere gehen. Es ist zu beachten, dass in dem soeben Ausgeführten keine neue Annahme steckt, sondern, dass es nur die vollständige molekularmechanische Beschreibung des Vorgangs der Ausbreitung einer kapillaraktiven Substanz durch Strömung in der Oberfläche ist.

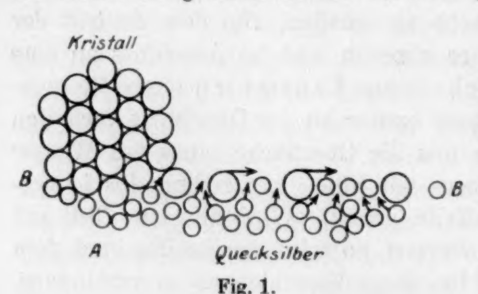


Fig. 1.

Die Bildung der Adsorptionsschicht aus dem Kristall erfolgt in zwei Schritten, erstens durch Herausreissen der Moleküle des Kristalls durch die anziehenden Oberflächenkräfte genau wie die Auflösung eines festen Körpers in einer Volumenlösung, zweitens durch Ausbreitung über die Oberfläche.

Die nebenstehende Skizze (Fig. 1) versucht die Erscheinungen bei der Auflösung von Benzophenon auf Quecksilber wiederzugeben. Von dem Benzophenonkristall A wird ein Molekül losgetrennt. Es schiessen sofort Quecksilberatome aus dem Innern in den kleinen Zwischenraum zwischen abgetrennte Moleküle und Kristall und treiben die Benzophenonmoleküle weg. Der Vorgang wiederholt sich, und dadurch entsteht eine Strömung, welche in der Figur durch die wagerechten Pfeile gekennzeichnet ist.

Der Versuch von Pockels über die Lösung von Kampher in der Kapillarschicht erhält nach dieser Betrachtung ebenfalls eine einfache molekulartheoretische Deutung. In Fig. 2 ist A das Kampherblättchen, B die Oberfläche des Wassers. Innerhalb des Wassers müssen die Kamphermoleküle langsam durch die dichtgelagerten Wassermoleküle hindurchdiffundieren. Oberhalb der Oberfläche gehen ebenfalls langsam Kamphermoleküle durch Verdampfung in die Luft. Auch aus der Adsorptionsschicht B verdampfen dauernd Kampfermoleküle in die Luft, ein anderer geringerer Teil löst sich in Wasser. Der dadurch entstehende Verlust kann praktisch nur von der Stelle B des Kampferblättchens in der Höhe der Wasseroberfläche gedeckt werden. Von hier aus strömen immer neue Mengen Kampfer in die Oberfläche und

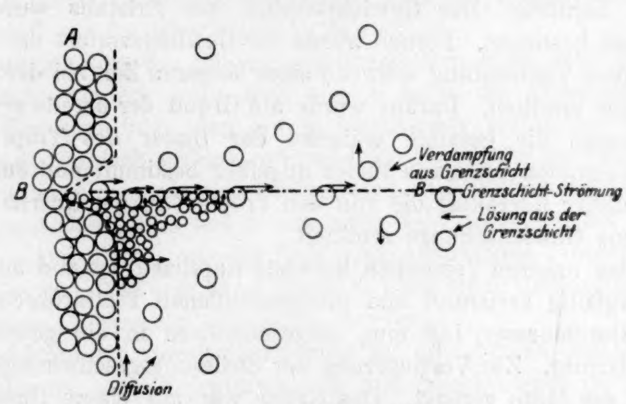


Fig. 2.

dadurch kommt der Einschnitt zustande. Gibt man etwas Talkumpulver auf die Oberfläche, so zeigt sich sofort die dauernde Bewegung in der Oberfläche. Die zum Durchschneiden des Blattes erforderliche Stoffwegnahme ist viel beträchtlicher als zur Sättigung der Oberfläche erforderlich ist. Es ist also zweifellos, dass die Oberfläche sich durch Verdampfen bzw. Lösen reinigt. Es lässt sich übrigens die starke Verdampfung durch die Vermittelung der Wasseroberfläche auch durch den Geruch wahrnehmen.

II.

Die im vorigen beschriebene Methode zur Herstellung von Adsorptionsschichten durch Berühren einer Flüssigkeitsoberfläche mit einem geeigneten Kristall bietet eine sehr bequeme Möglichkeit, die Eigenschaften von Adsorptionsschichten kennen zu lernen. Insbesondere

in solchen Fällen, wie sie z. B. beim Benzophenon und Quecksilber vorliegen, lässt sich die in der Schicht befindliche Menge leicht aus dem Gewichtsverlust des Kristalls ermitteln. Die Grösse der Oberfläche, auf die die Menge sich verteilt, ist ebenfalls auf wenige Prozent genau anzugeben und schliesslich kann die Oberflächenspannung leicht gemessen werden. Ist ferner die Versuchstemperatur bekannt, so sind alle thermodynamisch wichtigen Grössen gegeben. Es wurden daher einige Versuche in folgender Weise ausgeführt: Aus einer Platinkapillare liess man Quecksilber austropfen und bestimmte aus dem Tropfengewicht die Oberflächenspannung und Grösse der Oberfläche der Tropfen im Moment des Abreissens[1]). Ferner wurde ein Benzophenonkristall so angeordnet, dass er gerade den Tropfenrand vor dem Abfallen des Tropfens berührte. Der Gewichtsverlust des Kristalls wurde nach einiger Zeit bestimmt. Ferner wurde der Gewichtsverlust des Kristalls durch blosse Verdunstung während einer längeren Zeit bei der gleichen Temperatur ermittelt. Daraus wurde auf Grund der bereits erwähnten Feststellungen die gesamte während der Dauer des Tropfversuchs durch Verdampfen verlorene Menge ungefähr bestimmt und durch Subtraktion dieser Korrektur die von den Tropfen an der Oberfläche aufgenommene Gewichtsmenge ermittelt.

Die bei unseren Versuchen benutzte Kapillare bestand aus einem unten sorgfältig kreisrund und plangeschliffenen Platinröhrchen vom inneren Durchmesser 1·08 mm, eingeschmolzen in ein gewöhnliches Glaskapillarrohr. Zur Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit war dieses in der Mitte verengt. Das Ganze war mit einem Gummistück an einem Tropftrichter angebracht. Die weitere Regulierung des Tropfintervalles geschah durch einen Quetschhahn mit feiner Stellschraube.

Bezeichnen G und G' die Gewichte des reinen und des mit Benzophenon verunreinigten Tropfens, σ_0 und σ die entsprechenden Oberflächenspannungen, so ist

$$G : G' = \sigma_0 : \sigma,$$

σ_0 fanden wir zu 477 Dynen, also

$$\sigma = \frac{G' \cdot 477}{G}.$$

Bei allen Untersuchungen der Oberflächenspannung nach der Tropfengewichtsmethode ist es von Bedeutung, den Einfluss der Tropfengeschwindigkeit auf das Tropfengewicht zu berücksichtigen. Das Intervall von 6 Sekunden erweist sich für die vorliegenden Verhältnisse am geeignetsten.

[1]) Es wurde sowohl mit benetzbaren, wie mit nicht benetzbaren Kapillaren gearbeitet, ohne dass wesentliche Unterschiede hervortraten.

Es ist von Interesse, die Frage zu entscheiden, ob innerhalb dieser Zeit eine vollständige Sättigung der Oberfläche des Tropfens mit Benzophenon eintreten kann.

Ein Vergleich der Oberflächenspannung bei verschiedenen Intervallen gibt darüber Auskunft. Unter Berücksichtigung der Werte von σ_0 bei den betreffenden Intervallen gewinnt man bei 18° die Tabelle:

Intervall	$\sigma_0 - \sigma$
1·75	53·6 Dynen
3·0	54·1 „
5·5	55·6 „

Die sehr geringe Änderung von $\sigma_0 - \sigma$ kommt dadurch zustande, dass nach dieser Berührungszeit immer noch ein wenig Benzophenon vom Kristall auf die Oberfläche nachströmt.

Die Einstellung der Sättigungskonzentration kann sehr gut sichtbar gemacht werden, wenn man $\sigma_0 - \sigma$ durch die Abnahme des kapillaren Zuges verfolgt, den ein in Quecksilber eintauchendes amalgamiertes Platinblech erfährt, während die Oberfläche des Quecksilbers mit einem Benzophenonkristall berührt wird. Das Sättigungsgleichgewicht ist bei einer Oberfläche von 5 qcm nach 3—4 Sekunden bis 90% eingestellt. — Der kleine, aus der Kapillaren austretende Tropfen mit der Oberfläche von 0·22 qcm kann demnach nach einer Berührungszeit von 6 Sekunden als gesättigt angesehen werden.

Ein hängender Quecksilbertropfen hat eine birnenförmige Gestalt. Die Zeichnung bietet Schwierigkeiten und bleibt immer bis zu einem gewissen Grade ungenau. Knudsen hat diese Ungenauigkeit umgangen, indem er von einem sich innerhalb 4 Sekunden entwickelnden Quecksilbertropfen aus einer Kapillare von 1·7 mm Durchmesser 72 Bilder in Intervallen von 0·05 Sekunden filmte. Die letzte Aufnahme unmittelbar vor dem Abreissen des Tropfens wurde auf Millimeterpapier aufgetragen und daraus die Grösse der Oberfläche berechnet. Bei einem Tropfengewicht von 0·1612 g fand er die Oberfläche, abgerechnet des Teiles, an dem der Tropfen noch hängt, zu 0·2755 qcm.

Ganz allgemein stehen die Oberflächen O_K und O ähnlicher Körper von dem Volumen V_K und V im Verhältnis $V_K^{2/3} : V^{2/3}$.

Man kann also, falls O_K, V_K und V bekannt sind, O berechnen. Ist das Gewicht unseres Tropfens G, so ist seine freie Oberfläche

$$O = O_K \left(\frac{\frac{G}{s}}{V_K} \right)^{2/3}.$$

Der Gewichtsverlust des Kristalls wurde mit der in Fig. 3 dargestellten Mikrowage nach dem Prinzip von Nernst und Riesenfeld gemessen. An das eine Ende E des Wagebalkens ist ein Quarzfaden gekittet. Er führt mit einem hieran befestigten Glashäkchen F durch eine der unteren Öffnungen des Zylinders. Dieser Ansatzzylinder ist zur Vermeidung von Temperaturschwankungen doppelwandig, verspiegelt und evakuiert. An F wird der zu wägende Kristall G gehängt, welcher an einem 0·05 mm dünnen Aluminiumdraht angeschmolzen ist. Als Verschluss dient ein Dewargefäss von der angegebenen Form, welches durch den Sammetstreifen H gehalten wird. Zum Wärmeschutz sind alle nicht doppelwandigen Teile dick in Watte eingehüllt. Der Ausschlag des Wagebalkens wird mit Mikroskop und Okularskala gemessen. Für grössere Belastungen, bei denen das Gesichtsfeld des Mikrokops nicht ausreicht, kann an der anderen Seite des Wagebalkens durch die zweite untere Öffnung des Zylinders ein Gewicht angehängt werden, welches das Belastungsgewicht annähernd kompensiert.

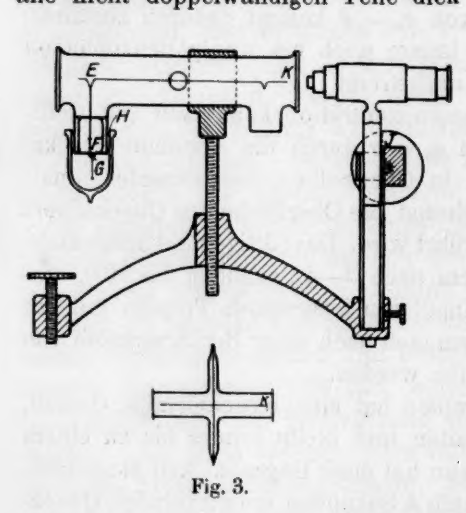


Fig. 3.

Eine nach halbjähriger dauernder Benutzung vorgenommene Wiederholung der Aichung liess keine zeitliche Änderung erkennen. Durch Verstärkung der relativ schwachen Optik würde man mit dieser Wage leicht in das Gebiet von 10^{-8} g kommen können; man darf das angesichts der guten Nullpunktkonstanz unbedenklich tun. Bei der für unseren Zweck ausreichenden Vergrösserung betrug die Empfindlichkeit

$$1 \text{ Teilstr.} = 1{\cdot}50 \cdot 10^{-7} \text{ bis } 1{\cdot}73 \cdot 10^{-7} \text{ g}$$

je nach der Absolutbelastung. Da die Löslichkeit des Benzophenons zu vernachlässigen ist, beschränkt sich die Korrektur auf die vom berührenden Kristall und auf die von der Adsorptionsschicht verdampfende Menge Benzophenon. Die erste lässt sich leicht direkt messen. Die von der Quecksilberoberfläche verdampfende Menge Benzophenon wurde noch nach folgender Methode ermittelt:

Die Gewichtsabnahme des Kristalls durch Berührung mit 100 Tropfen Quecksilber sei a. Die unbekannte Menge Benzophenon, welche tat-

sächlich an der Oberfläche beim Abreissen des Tropfens vorhanden ist, sei x. Der vom Kristall selbst während der Dauer des Versuches verdampfende, leicht bestimmbare Anteil sei g_K. Die unbekannte, vom Tropfen verdampfende Menge sei y. Es setzt sich also a zusammen aus

$$a = x + g_K + y.$$

Macht man dieselben Messungen bei einem anderen Tropfenintervall, so sei a'

$$a' = x' + g'_K + y'.$$

Durch Subtraktion der beiden Gleichungen findet man

$$(a - a') = (x - x') + (g_K - g'_K) + (y - y').$$

$(g_K - g'_K)$, die Menge Benzophenon, welche vom Kristall während der Differenz der Tropfzeiten von je 100 Tropfen verdampft, ist wieder leicht zu bestimmen.

Wenn die Versuchsbedingungen so gewählt werden, dass die Oberflächenspannung der Tropfen bei verschiedenen Intervallen denselben Wert ergibt, so müssen auch x und x' annähernd gleich sein. Es bleibt dann

$$(y - y') = (a - a') - (g_K - g'_K).$$

Unter der genannten Voraussetzung ist also die vom Tropfen verdampfende Menge bestimmbar. Die Messungen ergaben bei 18° als Verdampfungsverlust vom Kristall $0{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$ g, von der Quecksilberoberfläche $1{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$ g.

Die Resultate sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die 1. Rubrik enthält die Versuchstemperatur, die 2. die Oberflächenspannungserniedrigung, die 3. die Gewichtsmenge η Benzophenon pro qcm Oberfläche.

Tabelle 2.

t^0	$\sigma_0 - \sigma$	$\eta \cdot 10^8$ g	$\Omega \cdot 10^{-9}$ qcm	$\beta \cdot 10^{-9}$ qcm
− 9	12·4	2·5	7·3	5·6
− 6	38·6	4·0	4·6	4·1
− 2	41·9	4·2	4·3	3·9
− 0·5	43·2	4·2	4·3	3·8
+ 1·5	41·2	4·2	4·3	3·7
+ 2	42·6	4·1	4·4	3·9
+ 4	42·8	4·1	4·4	3·9
+ 5	42·1	4·25	4·3	3·8
+18	55·2	4·5	4·0	3·6
+19	54·5	4·5	4·1	3·7
25	76·3	5·1	3·6	3·3

Berechnet man die Gewichtsmenge einer einmolekularen flüssigen Benzophenonschicht von 1 qcm Grösse aus dem spez. Gewicht und dem Molgewicht, so ergibt sich

$$\eta = 7{\cdot}6 \cdot 10^{-8}\ \text{g}.$$

Der Vergleich dieser Zahl mit der Tabelle zeigt, dass die Adsorptionsschicht in allen Fällen hinter dieser Dichte zurückbleibt.

Die Analogie der auf S. 243 beschriebenen Versuchsanordnung mit einer osmotischen Zelle legt den Gedanken nahe, die den osmotischen Erscheinungen zugrunde liegenden Gesetze der Lösungen auch auf das Gebiet der Adsorptionsschichten auszudehnen. Auf die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes in der Form $(\sigma_0 - \sigma)\,\Omega = RT$ für sehr verdünnte Adsorptionsschichten hat zuerst Langmuir[1]) hingewiesen. Ω ist diejenige Fläche, welche ein Mol der kapillaraktiven Substanz enthält. Diese Gleichung konnte bisher direkt nicht realisiert, sondern nur aus der Gültigkeit des Henryschen Verteilungsgesetzes bei verdünnten Adsorptionsschichten, die im Gleichgewicht mit idealen Lösungen stehen, gefolgert werden.

Wie man aus unseren Versuchsergebnissen sofort sieht, befinden wir uns hier nicht mehr in dem Gebiet ideal-verdünnter Adsorptionsschichten. Man könnte deshalb versuchen, unsere Resultate durch eine Zustandsgleichung nach der Art der van der Waalschen darzustellen.

Es ist naheliegend zu vermuten, dass ähnlich wie in konzentrierten Lösungen[2]), auch in der Adsorptionsschicht die gegenseitige Anziehung der Moleküle beträchtlich herabgesetzt ist, so dass sie in erster Näherung ausser acht bleiben kann. In unserem Falle dürfte die Ketogruppe des Benzophenonmoleküls der Quecksilberoberfläche zugekehrt werden und infolgedessen ihre Anziehung auf Nachbarmoleküle sehr vermindert sein. Man wird daher versuchen, die Ergebnisse durch eine Gleichung von der Form

$$(\sigma_0 - \sigma)\,(\Omega - \beta) = RT$$

wiederzugeben, welche nur die Korrektion für den Flächenbedarf enthält. Es wurde aus den Beobachtungen Ω berechnet (Tabelle 2, 4. Spalte) und dann β ermittelt (5. Spalte).

Wenn man von dem bei -9° gefundenen Werte absieht, zeigt β eine leidliche Konstanz. Der abweichende Wert dürfte wahrscheinlich darauf zurückzuführen sein, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit bei tiefer Temperatur nicht mehr gross genug ist, die Homogenität der

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1883 (1917).
[2]) Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik **1912**, S. 221.

Schicht innerhalb der für die Tropfenbildung zur Verfügung stehenden Zeit zu gewährleisten. Eine Nachprüfung mit langsamerer Tropfenfolge ist beabsichtigt. Die übrigen Werte lassen noch einen Gang erkennen, der durch eine dem van der Waalsschen $\frac{a}{v^2}$-Glied entsprechende Korrektur zum Verschwinden gebracht werden könnte. Es liegt aber ebenso nahe, hier an die bei höheren Dichten auftretende Abnahme der Volumkorrektur im Verhalten der Gase zu denken. Den wesentlichen Zug der Erscheinung vermag jedenfalls die einfache Gleichung wiederzugeben. Es ist von Interesse, den für den Platzbedarf gefundenen Wert $\beta = 3{\cdot}77 \cdot 10^9$ qcm pro Mol zu vergleichen mit dem Wert, der sich molekulartheoretisch ergibt unter der Annahme kugeliger Moleküle.

Ist der Molekularradius r, so können die Schwerpunkte zweier Moleküle sich immer nur auf $2\,r$ nahe kommen. Die für die Bewegung von $N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ Molekülen zur Verfügung stehende Fläche ist also um $N \cdot \pi (2\,r)^2$ die „Deckungsfläche" der Moleküle verkleinert. Dadurch wird die Stosszahl auf 1 cm der Begrenzungslinie vermehrt, aber nicht im Verhältnis

$$\frac{\Omega}{\Omega - 4\,N\pi r^2},$$

sondern im Verhältnis

$$\frac{\Omega}{\Omega - 2\,N\pi r^2}\ ^{1)},$$

weil an der Grenze die Hälfte der Deckungsflächen, nämlich alle die, deren Mittelpunkte näher an der Grenze liegen würden als r, wegfällt. Die Flächenbedarfskorrektur ist also $\beta = 2\,N\pi r^2$ gleich der doppelten tatsächlich ausgefüllten Fläche, während bekanntlich die Raumerfüllungskorrektur $b = 4 \cdot N \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$ ist.

Danach ergibt sich

$$\beta = 2 \cdot \pi \cdot N \cdot \left(\frac{3}{4\,\pi}\,\frac{v}{N}\right)^{2/3}$$

für kugelige Molekeln, oder

$$\beta = 2 \cdot N \cdot \left(\frac{v}{N}\right)^{2/3}$$

---

[1] Die hier nur skizzierte Ableitung lässt sich streng analog der Ableitung für die Raumbedarfskorrektur durchführen. **Boltzmann**, Gastheorie B. II, S. 7 ff.

für kubische Molekeln, wo v der von einem Mol erfüllte Raum ist. Da die van der Waalsschen Daten fehlen, können wir nur auf Grund der Clausius-Mossottischen Theorie rechnen, und zwar erhalten wir

$$v = \frac{M}{d} \cdot \frac{D-1}{D+2} \quad \text{oder} \quad v = \frac{M}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2},$$

je nachdem wir die Dielektrizitätskonstante des festen[1]) Benzophenons oder die Refraktion zugrunde legen.

Die Rechnung ergibt im ersten Fall

$$\beta = 3{\cdot}7 \cdot 10^9 \text{ für kugelige,}$$

$$\beta = 2{\cdot}96 \cdot 10^9 \text{ für kubische Molekeln,}$$

im zweiten entsprechend

$$\beta = 3{\cdot}5 \cdot 10^9 \quad \text{und} \quad \beta = 2{\cdot}8 \cdot 10^9.$$

Die Annäherung an den experimentellen Wert $3{\cdot}77 \cdot 10^9$ ist für kugelige Molekeln überraschend gut, es sind deshalb die etwas kleineren Werte für kubische Molekeln angeführt, um das Zufällige der Übereinstimmung hervortreten zu lassen und zu zeigen, dass auch bei ungünstigster Rechnung der Vergleich noch befriedigen kann.

Es ist klar, dass die an einem einzigen Stoff erhaltenen Versuchsresultate, die sich überdies nur über ein kleines Zustandsgebiet erstrecken, nicht berechtigen zu der Behauptung, dass der hier gefundenen Zustandsgleichung eine allgemeinere Bedeutung zukommt. Ihre Gültigkeit kann entweder direkt geprüft werden oder aber durch Vergleich der thermodynamischen Folgerungen mit den bisherigen Erfahrungstatsachen, was in der folgenden Abhandlung geschehen soll.

---

[1]) Die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit für die Rechnung zu benutzen, wäre in diesem wie in ähnlichen Fällen fehlerhaft, weil sie die Drehung der Dipole mit enthält, während die Clausius-Mossottische Theorie die Polarisation der Molekeln allein betrifft.

Berlin, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule. 1924.

Thermodynamische Folgerungen aus der Zustandsgleichung für adsorbierte Stoffe.

Von

M. Volmer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 1. 25.)

Wir führen folgenden isothermen Kreisprozess aus. Der Zylinder G enthält ein Mol[1]) eines Gases, welches von einer Flüssigkeit, die den flachen Trog O füllen möge, adsorbiert, aber praktisch nicht gelöst

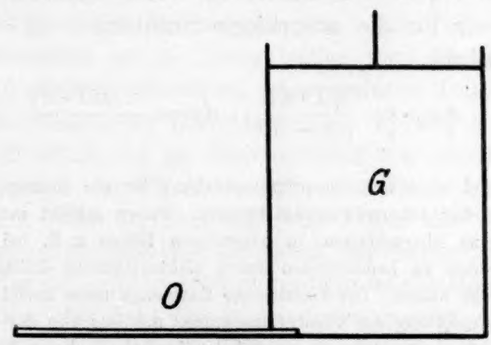


Fig. 1.

wird. Durch einen Schlitz am Boden des Zylinders lässt sich der Trog reibungslos in den Zylinder einschieben. Die Zylinderwand taucht etwas in die Flüssigkeit ein, derart, dass sie die reine Oberfläche ausserhalb des Zylinders von der mit adsorbiertem Gas bedekten innerhalb des Zylinders trennt. Der Druck des Gases sei p, die zugehörige Oberflächenspannung im Zylinder σ, die der reinen Oberfläche σ_0. $\sigma_0 - \sigma$ werde mit π bezeichnet.

---

[1]) Dazu die nächste Anmerkung.

1. Überführung des Moles Gas in die Oberfläche durch Herunterschieben des Stempels und Eintretenlassen des Troges.

$$A_1 = -pv + \pi\Omega.$$ [1]

2. Verdichtung des adsorbierten Gases an der Oberfläche durch geringes Herausziehen des Troges.

$$A_2 = -\pi \cdot d\Omega.$$

3. Überführung des Moles in den Gasraum zurück.

$$A_3 = -(\pi + d\pi)(\Omega - d\Omega) + (p + dp)(v - dv).$$

4. Ausdehnen des Gases bis zum Anfangsdruck.

$$A_4 = p \cdot dv.$$

Aus $A_1 + A_3 + A_3 + A_4 = 0$ folgt

$$v \cdot dp = \Omega \cdot d\pi. \qquad \text{(I)}$$

Setzen wir $\frac{1}{\Omega} = \eta$ [2] und $\frac{1}{v} = c$ und für das Gas $p \cdot v = RT$, so ergibt sich sofort

$$\frac{RT}{c} \cdot dc = \frac{1}{\eta} d\pi; \quad \eta = \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dc}; \quad d\pi = -d\gamma; \quad \eta = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}.$$ [3]

Nehmen wir für die adsorbierte Substanz $\pi(\Omega - \beta) = RT$ als gültig an, so wird[4]

$$d\pi = -\frac{RT \cdot d\Omega}{(\Omega - \beta)^2}; \quad dp = -\frac{RT \cdot dv}{v^2}$$

---

[1]) Der Stempel ist soweit herunterzuschieben, bis der homogene Gasraum verschwunden ist und der Adsorptionsraum beginnt. Dieser scheint meist nicht merklich eine Moleküldicke zu überschreiten, in besonderen Fällen z. B. bei Verdichtung von Ionen oder Elektronen an Leiterflächen durch elektrostatische Kräfte kann der Raum aber merkliche Dicke haben. Die vorhandene Gasmenge muss soviel mehr als ein Mol betragen, als zur Ausfüllung des Adsorptionsraumes mit Gas von der Dichte des homogenen Gases nötig ist, so dass beim Vorgang 1 der Zuwachs in diesen Raum 1 Mol beträgt.

[2]) η ist nach dem Vorstehenden die Zahl der Mole, die pro Flächeneinheit im Adsorptionsraum mehr vorhanden sind als im homogenen Gasraum von gleicher Grösse.

[3]) Man hätte sofort von dieser bekannten Gleichung ausgehen können, doch schien die Wiedergabe des Kreisprozesses nicht überflüssig, weil die massgebenden Lehrbücher (Freundlich, Eucken) die weniger durchsichtige Millnersche Ableitung bringen, die insbesondere die didaktisch wertvolle Analogie der Gibbsschen Gleichung mit der bekannten Gleichung für 2 Volumenphasen $v_1 \cdot dp_1 = v_2 \cdot dp_2$ nicht erkennen lässt. Die Übertragung des obigen Kreisprozesses auf Lösung — Oberfläche, wo auch der Fall der Verarmung in Betracht kommt, ergibt sich von selbst.

[4]) Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Behandlung eines analogen Falles bei Sackur, Lehrbuch der Thermodynamik gänzlich fehlerhaft ist.

und Gleichung (I) liefert

$$-\frac{\Omega \cdot RT \cdot d\Omega}{(\Omega-\beta)^2} = -\frac{vRT \cdot dv}{v^2}.$$

Vernachlässigen wir auf der linken Seite β^2 gegen $2\,\Omega\beta$, d. h. beschränken wir uns auf nicht zu dichte Adsorptionsschichten, so wird:

$$\frac{d\Omega}{\Omega - 2\beta} = \frac{dv}{v}$$

$$\ln(\Omega - 2\beta) = \ln v + \ln k$$

$$\Omega - 2\beta = k \cdot v$$

$$\frac{1}{\eta} - 2\beta = \frac{k}{c}$$

$$c = \frac{k\eta}{1 - 2\beta\eta} \tag{II}$$

oder

$$\eta = \frac{c}{k + 2\beta c}. \tag{IIa}$$

Langmuir[1]) kommt durch folgende einfache kinetische Betrachtung zu derselben Gleichung. Beim Gleichgewicht eines Stoffes im Gasraum und in der Oberfläche eines Adsorbens ist die pro Sek. einfallende Zahl der Moleküle gleich der weggehenden. Die Zahl der auf 1 qcm einfallenden Moleküle sei n. Diese treffen zum einen Teil die freie Oberfläche und werden adsorbiert, zum anderen Teil treffen sie auf schon besetzte Stellen der Oberfläche und werden reflektiert. Ist ν die Zahl der Moleküle, die im Gleichgewicht pro qcm Oberfläche vorhanden sind, und α der Flächenbedarf einer Molekel, so ist $\nu \cdot \alpha$ der bedeckte Teil, $1 - \nu\alpha$ der freie Teil von 1 qcm der Oberfläche. Die Zahl der weggehenden Molekeln ist gleich der Summe der reflektierten und der aus der Adsorptionsschicht verdampfenden Molekeln. Letztere wird proportional der Zahl der vorhandenen gesetzt, so dass die Zahl der insgesamt von 1 qcm pro Sek. weggehenden Molekeln sich ergibt zu

$$n\alpha \cdot \nu + k'\nu.$$

Diese Zahl ist gleich der Zahl der einfallenden.

$$n = n\alpha\nu + k'\nu; \quad n = \frac{k'\nu}{1 - \alpha\nu}$$

nun ist bei konstanter Temperatur

$$n = k'' \cdot c;$$

[1]) Sie findet sich zuerst bei Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 360 (1915).

ferner

$$\frac{\nu}{N} = \eta$$

$$c = \frac{k' \cdot k'' \cdot N \cdot \eta}{1 - \alpha \cdot N \cdot \eta}.$$

Führen wir

$$k = k' \cdot k'' \cdot N$$

ein, so erhalten wir

$$c = \frac{k \cdot \eta}{1 - \alpha N \eta}. \qquad \text{(III)}$$

Diese Gleichung[1]) ist identisch mit (II) und es zeigt sich das interessante Resultat, dass für nicht zu dichte Adsorptionsschichten die Zustandsgleichung $\pi(\Omega - \beta) = RT$ gleichwertig der Langmuirschen Isothermen ist, d. h. dass rein thermodynamisch die eine Gleichung aus der anderen gewonnen werden kann.

Ferner erhalten wir als wichtiges Ergebnis, dass die dem Flächenbedarf der adsorbierten Molekeln Rechnung tragende Konstante $\alpha = \frac{2\beta}{N}$ ist. Nun verlangt die kinetische Theorie, dass β gleich der doppelten ausgefüllten Fläche eines Moles ist, also ist α gleich der vierfachen wirklichen Flächenbedeckung einer Molekel.

Zu bemerken wäre noch, dass die betreffenden vorstehenden Betrachtungen gültig bleiben, wenn wir von einer flüssigen adsorbierenden Fläche zu einer festen übergehen. Insbesondere müssen alle Bedenken zurücktreten, seit die Wärmebewegung der an festen Oberflächen adsorbierten Molekeln experimentell festgestellt werden konnte[2]).

Im Anschluss an eine Experimentaluntersuchung über die Adsorption von Gasen an Glas- und Glimmeroberflächen vergleicht Langmuir[3]) die Oberflächenbedeckung einer gesättigten Adsorptionsschicht, die sich aus den Messungen mit Hilfe der Gleichung (III) ergibt, mit der Zahl der Molekeln die in einer einmolekularen Flüssigkeitshaut vorhanden sind, und findet dabei, dass die letztere Dichte nie erreicht wird, sondern immer nur ein Bruchteil der Oberfläche von den Molekeln ausgefüllt wird. Er glaubt darin eine Bestätigung der Annahme zu finden, dass nur bestimmte empfindliche Bezirke auf der Oberfläche adsorbieren. Ohne die tatsächliche Existenz solcher Bezirke in manchen Fällen bestreiten zu wollen, muss auf die mangelnde Strenge

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, Nr. 9 (1918).

[2]) Volmer und Estermann, Zeitschr. f. Physik **7**, **13**; Estermann, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 403 (1923).

[3]) Loc. cit.

der Betrachtung hingewiesen werden, die in der Vernachlässigung der Wärmebewegung der adsorbierten Molekeln liegt. Sie bringt es mit sich, dass die aus (III) ermittelte Sättigungsschicht nur $^1/_4$ der Fläche tatsächlich bedeckt.

Übrigens müsste natürlich eine strengere kinetische Herleitung der Langmuirschen Gleichung unter Berücksichtigung der Wärmebewegung der adsorbierten Molekeln zu demselben Resultat führen, wie der oben eingeschlagene Umweg über die Zustandsgleichung unter Zuhilfenahme der Thermodynamik.

Ohne Vereinfachung ergibt sich aus $\pi(\Omega - \beta) = RT$ und (I) eine wesentlich kompliziertere Gleichung für die Adsorptionsisotherme nämlich

$$c = \frac{k\eta}{1 - \eta\beta} \cdot e^{\frac{\eta\beta}{1 - \eta\beta}},$$

deren Prüfung für später vorbehalten ist.

Wie sich bei Langmuir[1]) angedeutet findet, besteht eine einfache Beziehung zwischen seiner Isothermen und der Adsorptionsgleichung von Szyszkowski.

Um die Beziehung auf dem einfachsten Wege zu finden, schreiben wir Gleichung (I)

$$\frac{dp}{c} = \frac{d\pi}{\eta},$$

wobei c nun die Konzentration der Lösung ist und p ihr osmotischer Druck und setzen nach (IIa)

$$\eta = \frac{c}{k + 2\beta c} = \frac{\frac{1}{2\beta} \cdot c}{\frac{k}{2\beta} + c},$$

so wird

$$\frac{dp}{c} = \frac{d\pi\left(\frac{k}{2\beta} + c\right)}{\frac{1}{2\beta} \cdot c},$$

führen wir $k_1 = \frac{k}{2\beta}$ ein, so ergibt sich

$$\frac{RT \cdot dc}{2\beta \cdot (k_1 + c)} = d\pi$$

und durch Integration

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1883 (1917); Freundlich, Kapillarchemie, S. 155/156.

$$\frac{RT}{2\beta}\ln(k_1+c)=\pi+J$$

$$\frac{RT}{2\beta}\left[\ln\left(1+\frac{c}{k_1}\right)+\ln k_1\right]=\pi+J.$$

Da für $c=0$, $\pi=0$ ist, ergibt sich

$$\pi=\frac{RT}{2\beta}\ln\left(\frac{c}{k_1}+1\right).$$

Der Vergleich mit Szyszkowskis Gleichung:

$$\frac{\sigma_0-\sigma}{\sigma_0}=B\ln\left(\frac{c}{A}+1\right)$$

ergibt

$$B=\frac{RT}{2\beta\sigma_0}. \qquad \text{(IV)}$$

Tabelle 1 gibt einige nach (IV) ausgerechnete Werte von $\frac{2\beta}{N}$ unter Zugrundelegung der Messungen von Traube, Szyszkowski u. a. an.

Tabelle 1.

Substanz	gefunden	□ berechnet	○ berechnet
Äthylalkohol	$32\cdot10^{-16}$	$28{\cdot}6\cdot10^{-16}$	$33{\cdot}3\cdot10^{-16}$
Propylalkohol	29	33	40
Isopropylalkohol	34·7	33	40
Isobutylalkohol	28	44	53
Allylalkohol	28·4	32	38·4
Essigsäure	45	32	38·4
Propionsäure	42	40	48
Buttersäure	31	44	53
Aceton	42·5	35	42
Essigester	29·8	44	53
Propylamin	36	40	48
Allylamin	38	38	45

Daneben ist $\frac{2\beta}{N}$ aus dem Raumbedarf mit Hilfe der Molekularrefraktion ausgerechnet: 1. für kugelige, und 2. für kubische Molekeln.

Bei den kleineren Molekeln ist die Übereinstimmung gut, bei den grösseren Molekeln ist die Abweichung gross, ein Beweis, dass hier die Annahme der Kugelform nicht richtig ist.

Langmuir[1]) vertritt die äusserst plausible Vorstellung, dass die Molekeln in der Adsorptionsschicht derart gerichtet sind, dass die sauerstoffhaltigen Gruppen dem Wasserinnern zugekehrt sind, während die Kohlenwasserstoffketten nach aussen ragen.

Bei den niederen Gliedern der homologen Reihen nimmt er an, dass sich letztere über die Wasseroberfläche ausbreiten, während sie bei den höheren Gliedern stabförmig nach oben ragen. Für die erstere Annahme gibt unsere Überlegung keine Stütze. (Auf die Begründung der Annahme, die, auf der Traubeschen Regel fussend, das gesetzmässige Ansteigen der zweiten Konstante A der Szyszkowskischen Gleichung zur Grundlage hat, soll als der Absicht der vorliegenden Arbeit fernliegend hier nicht eingegangen werden.)

Dagegen ist die zweite Annahme in bester Übereinstimmung mit unseren Überlegungen. Nur möchte man eines mehr hervorheben: Beim Ansteigen in einer homologen Reihe z. B. der Fettsäure wird der Flächenbedarf nicht nur grösser, sondern deutlich kleiner[2]), bleibt also nicht konstant, wie Langmuir voraussetzt. Mit dem Anstieg in der homologen Reihe finden wir kontinuierlich stärker werdende Abweichung von der Kugelform und Ausbildung der Stäbchenform.

Führt man $\eta = \frac{c}{k + 2\beta c}$ in die Zustandsgleichung

$$\pi\left(\frac{1}{\eta} - \beta\right) = RT$$

ein, so erhält man

$$\pi = \frac{RTc}{k + \beta c}. \tag{V}$$

Eine vorläufige Prüfung ergab, dass der Anschluss zunächst befriedigend ist bei nicht zu stark kapillaraktiven Stoffen und mässigen Konzentrationen. Bei höheren Konzentrationen gibt die Szyszkowskische Gleichung aber bessere Übereinstimmung.

Durch Kombination dieser Gleichung mit (I) erhält man

$$\pi = -\frac{RT}{2\beta} \ln\left(1 - \frac{2\beta}{\Omega}\right)$$

oder

$$\pi\Omega = RT\left(1 + \frac{\beta}{\Omega} + \frac{4}{3}\frac{\beta^2}{\Omega^2} + \cdots\right) \tag{VI}$$

als empirische Zustandsgleichung. Aus

$$\pi(\Omega - \beta) = RT$$

[1]) Loc. cit.

[2]) Freundlich, Kapillarchemie 2. Aufl., S. 89.

oder

$$\pi \Omega = RT \left(\frac{1}{1 - \frac{\beta}{\Omega}} \right)$$

ergibt sich durch Reihenentwicklung

$$\pi \Omega = RT \left(1 + \frac{\beta}{\Omega} + \frac{\beta^2}{\Omega^2} + \cdots \right). \tag{VII}$$

Der Vergleich von (VI) und (VII) zeigt, dass der tatsächlich gefundene Flächenbedarfseinfluss bei hohen Dichten stärker ist als der in der einfachen Zustandsgleichung berücksichtigte. Für mässige Dichten aber werden beide Gleichungen identisch.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die auf Grund der experimentellen Ergebnisse der vorangehenden Arbeit versuchsweise aufgestellte Zustandsgleichung $\pi(\Omega - \beta) = RT$ zu Konsequenzen führt, die für nicht zu hohe Dichten in Übereinstimmung mit der Erfahrung sind, so dass wir behaupten dürfen, dass diese einfache Gleichung innerhalb der bezeichneten Grenzen für Adsorptionsschichten gültig ist.

Daraus folgt weiter, dass in diesem Gebiet die „Verdünnungswärme" adsorbierter Stoffe 0 ist oder, was auf dasselbe herauskommt, dass die Adsorptionswärme unabhängig von der bereits adsorbierten Stoffmenge ist. Dies steht in scheinbarem Widerspruch mit den experimentellen Ergebnissen bei der Messung der Adsorptionswärmen an Kohle, Meerschaum usw. Dabei ist aber zu beachten, dass diese mikro-kristallinen Substanzen keine einheitlichen Adsorbentien sind, sondern behandelt werden müssen als ein Gemisch von soviel Stoffen mit einheitlicher Oberfläche als kristallographisch verschiedene Flächen vorhanden sind. Bei der sukzessiven Adsorption von Gasmengen wird zuerst wesentlich die Adsorptionswärme an den stark adsorbierenden Flächen gemessen, später, mit zunehmender Sättigung dieser Flächen, tritt die Adsorption an den Flächen mit geringer Adsorptionswärme vorwiegend in die Erscheinung. Messungen an solchen Pulvern sind daher von vornherein zur Erforschung der einfachen Gesetzmässigkeiten ungeeignet.

Berlin, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Über Organosole des Arsentrisulfids.

Von

J. J. Bikerman.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 1. 25.)

1. Zweck der Untersuchung.

Der Zweck der Untersuchung war, die Beständigkeit und das elektrokinetische Verhalten kolloider Lösungen des As_2S_3 in organischen Flüssigkeiten und in Wasser zu vergleichen. Da As_2S_3-Hydrosole hinreichend untersucht sind, wurden mit ihnen eigene Versuche nicht angestellt; als organische Dispersionsmittel dienten Nitrobenzol und Acetessigester.

2. As_2S_3-Sol in Nitrobenzol.

Der Reinigung des Nitrobenzols ist, ausser gelegentlicher Hinweise, eine besondere Abhandlung[1]) gewidmet worden; eine brauchbare Vorschrift enthält sie nicht. Bei der vorliegenden Untersuchung wurden mit jedem neuen Lösungsmittelquantum folgende Manipulationen ausgeführt: Ausschütteln mit schwacher Alkalilauge, mit Wasser, mit schwacher Salpetersäure, mit Wasser, Trocknen mittels $CaCl_2$, doppelte Destillation unter vermindertem Druck, wobei auch die Siedeverzugskapillare mit einem $CaCl_2$-Rohr versehen wurde. Durch diese Behandlung war es möglich, die Leitfähigkeit nicht nur von frischen Handelspräparaten, sondern auch vom Nitrobenzol aus ausgeflockten Solen unter die Messgrenze herunterzuschieben. Die Messgrenze betrug $2 \cdot 10^{-8}$ mho/cm: es wurde die gewöhnliche Kohlrauschsche Anordnung benutzt. Die Widerstandsgefässe waren mit geschliffenen Stopfen verschliessbar; in eine Erweiterung unter dem Stopfen kam ein Uhrglas

[1]) Bruner und Sahbill, Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 558 (1913).

mit P_2O_5. Die Elektroden waren senkrecht befestigt, aus nicht platiniertem Platin.

Die Sole wurden durch Auflösung von käuflichem $AsCl_3$ in $C_6H_5NO_2$, Fällung der Lösung mit reinem und trocknem H_2S und Verdrängen des HCl und des überschüssigen H_2S durch gleichfalls gereinigte und getrocknete (P_2O_5-Rohr) Luft dargestellt. Die Luft wurde so lange durchgeleitet, bis die Leitfähigkeit des Sols unter 10^{-7} mho/cm gesunken war.

Die bei Hauptversuchen verwendeten Sole enthielten 6·3 (Nr. 0), 11·1 (Nr. 1), 4·8 (Nr. 2) und 6·1 (Nr. 3) Millimol im Liter. Sie waren im reflektierten Lichte eigelb, im durchfallenden rot. Ganz klar war auch das beste nicht; ein konzentrierteres Sol (29 Millimol/Liter) sah wie die Schwefelmilch aus.

Ohne Zusätze und bei Zimmertemperatur aufbewahrt (in einer auf sich mit einem P_2O_5-Rohr geschlossenen Spritzflasche), sind sie unbegrenzt stabil. Das Zentrifugieren (2000 Umdrehungen pro Minute), das Erfrieren und Wiederauftauen haben keinerlei Einfluss. Durch andauerndes Kochen gelingt es, in den Solen einen Niederschlag zu erzeugen — einen roten Niederschlag.

Dass As_2S_3-Sole und -Gele manchmal die rote Farbe annehmen, ist seit langem bekannt und als Zeichen der Allotropie aufgefasst[1].

Bestimmtere Erklärungen schlugen in neuerer Zeit Bhatnagar und Rao[2]) einerseits, Semler[3]) andererseits vor. Nach diesem soll die rote Farbe von Sulfarseniten herrühren, nach jenen offenbart sie den Übergang des Auripigments (As_2S_3) in den Realgar (As_2S_2). In Nitrobenzol tritt die rote Färbung bei jeder Erwärmung des Sols über etwa 100° auf und geht wieder in die gelbe über bei darauffolgendem Abkühlen. Eine scharfe Übergangstemperatur gibt es indessen nicht; allem Anschein nach wird die ursprüngliche gelbe Farbe um so leichter verdrängt, je trüber — also gröber — das Sol ist. Man könnte auf einen ursächlichen Zusammenhang zwischen der Färbung und dem Zerteilungsgrad schliessen, aber die vollkommene Umkehrbarkeit der Farbänderungen ist damit kaum vereinbar. — Das Reaktionsschema von Bhatnagar und Rao ($As_2S_3 + H_2O = As_2S_2 . H_2S + O$) ist auf Organosole nicht anzuwenden. Man könnte die Dissoziation ($As_2S_3 = As_2S_2 + S$) vermuten; sie sollte durch reichlichen Zusatz von Schwefel,

[1]) Winther, Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 228 (1905); Gmelin-Kraut, 7. Aufl., III 2, 472.

[2]) Kolloidzeitschr. **33**, 159 (1923).

[3]) Kolloidzeitschr. **34**, 209 (1924).

der in $C_6H_5NO_2$ löslich ist, zurückgedrängt werden. Das gelang nicht. — Über die Möglichkeit der Sulfarsenitbildung bei 206° und in Abwesenheit von Metallkationen und $H^{\cdot}$ kann man wohl nichts aussagen.

Noch eine sich auf reine Sole beziehende Beobachtung: As_2S_3 kann aus Nitrobenzol mit Wasser nicht ausgezogen werden. Sie ist deswegen interessant, weil auch As_2S_3-Hydrosole beim Schütteln mit Paraffinöl, CCl_4, Benzol, Äther (und also wahrscheinlich Nitrobenzol) an die organische Phase nichts abgeben[1]. Auch eine Abscheidung an der Grenzfläche fand in keinem Falle statt. Da die Erscheinung weder mit echt gelösten noch mit grob aufgeschwemmten Substanzen möglich ist, muss man den As_2S_3-Mizellen in Wasser und in Nitrobenzol verschiedene Zusammensetzung (wenigstens an der Oberfläche) zuschreiben.

3. Salze.

Salze, die die Stabilität und die Kataphorese des Sols zu beeinflussen hatten, waren: sublimiertes $FeCl_3$; Kupferacetessigester, nach Wislicenus[2] dargestellt, aus Benzol und darauf aus Nitrobenzol umkristallisiert, und Tetraäthylammoniumjodid, aus Methylalkohol umkristallisiert und getrocknet. Leider ist die Auswahl der in Nitrobenzol löslichen und nicht rein-organischen Salze äusserst karg. So blieb das Suchen nach einem zwei-zweiwertigen, löslichen und gut dissoziierten Salz erfolglos. $HgCl_2$, dessen Löslichkeit zu 0·150 Mol/Liter bei 25·0° gemessen wurde, ist nicht nur wenig dissoziiert, sondern geht ausserdem mit As_2S_3 eine langsame Reaktion ein, bei welcher ein weisses Pulver, vermutlich $2\,HgS\,.\,HgCl_2$[3]) entsteht.

Die Leitfähigkeiten (bei 25·0°) verschiedener, zu verschiedenen Zeiten gemessener Lösungen waren:

c Mol/Liter	$\varkappa$ mho/cm	μ mho · qcm/Mol
	$FeCl_3$	
0·01243	$1{\cdot}48 \cdot 10^{-4}$	11·7
0·001681	$2{\cdot}44 \cdot 10^{-5}$	14·5
0·001227	$2{\cdot}01 \cdot 10^{-5}$	16·4

[1]) Reinders, Kolloidzeitschr. **13**, 235 (1913). Beim Schütteln mit $C_5H_{11}OH$ und C_4H_9OH reicherte sich As_2S_3 in der Grenzfläche an. Vgl. auch v. Weimarn und Alexejew, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**, 133 (1914); v. Weimarn und Janek, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**, 1044; Janek, Chem. Zentralbl. **1924**, I, 1160; Corliss, Journ. of Phys. Chemistry **18**, 681 (1914); Zsigmondy, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 102 (1916).

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **31**, 3153 (1898).

[3]) Gmelin-Kraut, 7. Aufl., V, 2, 732.

c Mol/Liter	$\varkappa$ mho/cm	μ mho · qcm/Mol
	$N(C_2H_5)_4J$	
0·01334	$3·244 \cdot 10^{-4}$	24·32
0·0006135	$2·037 \cdot 10^{-5}$	33·19
0·0000423	$1·44 \cdot 10^{-6}$	34·0

Cu-Acetessigester: $c = 0·044$ Mol/Liter (bei 25° gesättigte Lösung), $\varkappa = 2·8 \cdot 10^{-7}$, $\mu = 0·064$. Für die $\varkappa$ von $FeCl_3$ und $Cu(C_6H_9O_3)_2$ sind vergleichbare, von der Madisonschen Schule stammende Werte vorhanden[1]. Sie sind beträchtlich grösser, als die obigen; wahrscheinlich war bei den älteren Messungen die Trocknung nicht so sorgfältig. Die Werte für $\varkappa$ der $N(C_2H_5)_4J$-Lösungen von Walden[2] und von Jones und Veazey[3] weichen nur wenig von den obigen ab und wieder im Sinne grösseren Leitvermögens. Vielleicht sind auch hier die neuen Messungen zuverlässiger; schon das dabei benutzte Lösungsmittel war scheinbar sauberer; so betrug $\varkappa$ des von Walden verwendeten $C_6H_5NO_2$ $1·1 - 1·3 \cdot 10^{-7}$.

Da die Leitfähigkeit gut ionisierter Lösungen in Nitrobenzol 5 bis 10mal geringer ist. als die von wässerigen Lösungen, während die Leitfähigkeit der Sole und des reinen Lösungsmittels rund 100mal geringer ist, als die der Hydrosole und des Wassers, so hat hier der Gedanke Aussicht, die Adsorption an Mizellen ohne Filtration durch Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen. So wurden 0·160 ccm einer 0·0006135 norm. $N(C_2H_5)_4J$-Lösung einmal mit 2·16 ccm $C_6H_5NO_2$, einmal mit 2·16 ccm eines 0·0061 mol. As_2S_3-Sols vermengt und in zwei ähnlichen Gefässen im selben Thermostat gleichzeitig gemessen. Die Leitfähigkeit betrug $1·44 \cdot 10^{-6}$ bzw. $0·734 \cdot 10^{-6}$ mho/cm. Die Menge des vom Elektrizitätstransport ausgeschalteten Tetraäthylammoniumjodids beläuft sich demnach auf $4·9 \cdot 10^{-8}$ Mole; von 1 Mol As_2S_3 wurden also $3·7 \cdot 10^{-3}$, von 1 g As_2S_3 $1·5 \cdot 10^{-5}$ Mole $N(C_2H_5)_4J$ adsorbiert.

Als abseits vom Hauptthema der Arbeit liegend, wurden die Versuche nicht weiter fortgesetzt. Es wurde nur festgestellt, dass das Leitvermögen von $FeCl_3$-Lösungen im Sol und im reinen Nitrobenzol merkwürdigerweise fast dasselbe ist. Der grosse Widerstand der *Cu*-Acetessigesterlösungen verbietet ähnliche Versuche.

---

[1] $FeCl_3$: Kahlenberg und Lincoln, Journ. of phys. Chemistry **3**, 29 (1899); $Cu(C_6H_9O_3)_2$: Gates, Journ. of phys. Chemistry **15**, 126 (1911). Die Temperaturangabe auf der S. 126 (90°) bezieht sich auf den Verdrängungsversuch, die Messung der $\varkappa$ wurde bei 20° ausgeführt (S. 104).

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 203 (1906).

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 50 (1908).

4. Die Geschwindigkeit der Kataphorese

wurde makroskopisch im hier abgebildeten U-Rohr gemessen. Das Überschichten geschah mittels einer Kapillarpipette. Man musste in Kauf nehmen, dass die Lösung währenddessen mit Luft in Berührung stand: anders könnte man die Hähne nicht vermeiden. Die angezogene Feuchtigkeit wurde allmählich vom P_2O_5 in Uhrgläsern aufgenommen, die übrigen Verunreinigungen (CO_2, NH_3) sind aber in Nitrobenzol weit weniger gefährlich als in Wasser.

Von entscheidender Wichtigkeit für das Gelingen des Kataphoreseversuches ist die Wahl der oberen Elektrolytlösung. Von der Verwendung einer gleich gut leitenden, aber fremde Ionen enthaltenden Lösung[1], wurde Abstand genommen, um das System möglichst einfach zu gestalten: in Wasser kann man die Einwirkung eines neuen Elektrolyten auf die in seine Lösung hineintretenden Mizellen grob abschätzen, in Nitrobenzol ist es gar nicht möglich. Es blieben also im wesentlichen noch drei Möglichkeiten übrig: 1. das Sol mit dem reinen Lösungsmittel zu überschichten. Dann erhält man aber ein höchst ungleichmässiges Potentialgefälle — einen raschen Abfall im $C_6H_5NO_2$, einen ganz geringen im Sol; die in das Lösungsmittel aus dem Sol geratenen Teilchen werden an einer Seite rasch zur Elektrode entführt, an der anderen wieder ins Sol hineingeschleudert. Die vorwärts schreitende Grenze verschwindet, der entsprechende Schenkel wird bis zur Elektrode gelb und trübe, die Hintergrenze ist haarscharf aber unbeweglich.

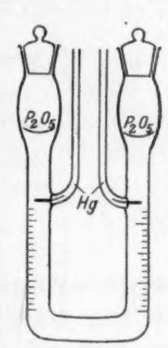


Fig. 1.

2. Das Sol mit einer Lösung desselben Elektrolyten zu überschichten, der auch zum Sol zugesetzt wird, und in der Konzentration, bei welcher die Leitfähigkeit der oberen Lösung der vom (mit Salz versetzten) Sol gleich ist. Für $FeCl_3$-Lösungen stimmt, wie oben dargetan, diese Konzentration mit der Bruttokonzentration des $FeCl_3$ im Sol überein; die zweite Möglichkeit fällt also zusammen mit der 3.: das an einem Elektrolyten x mol. Sol mit x mol. Lösung derselben Elektrolyten zu überschichten. Dieses dritte Verfahren wurde nun auch für $Cu(C_6H_9O_3)_2$- und $N(C_2H_5)_4J$-Lösungen verwendet — vor allem um seiner Eindeutigkeit willen. Bei Schilderung kataphoretischer Versuche mit Hydrosolen gibt man stets nur die Bruttokonzentration an; die Bruttokonzentration ist auch die einzige, die mit beliebiger Genauigkeit und hypothesenfrei bestimmt werden kann; es wurde infolgedessen als ratsam gefunden, die Bruttokonzentration im Sol und in der oberen Lösung in allen Fällen gleich zu nehmen. — Wenn die Leitfähigkeitsmethode der Adsorptionsmessung an Mizellen sich bewähren sollte, so wird es auch möglich sein, die Bruttokonzentrationen C durch Gleichgewichtskonzentrationen c zu ersetzen.

Da $C > c$ ist, so gelangt die Mizelle in eine stärkere Lösung, wenn sie aus dem Sol in die obere Schicht hineinkommt; ihr Potential kann sich dabei ändern. Um auch diese Störungsquelle unschädlich zu machen, wurde das Sol von einer Elektrode bis zur anderen und zurück geschickt: es diente also zugleich als Rührwerk. Alsdann konnte

[1] Wie es z. B. in der Arbeit von Freundlich und Zeh, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 65 (1924) der Fall war. — Vgl. auch Gerassimow, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**, 818 (1922/24).

man sicher sein, dass die gelbe und trübe Solschicht sich von der fast farblosen klaren Lösungsschicht nur durch Anwesenheit von Mizellen unterscheidet. Eine Störung durch Stromwärme oder durch Elektrolyseprodukte war angesichts des hohen Widerstandes des Systems kaum zu befürchten.

Die Leitvermögen des Sols und der Lösung bleiben natürlich verschieden, das Potentialgefälle ungleichmässig. Die beobachteten Wanderungsgeschwindigkeiten im Sol (v_1) und in der Lösung (v_2) sind augenscheinlich den daselbst herrschenden Feldstärken proportional. Das ganze Potentialgefälle zwischen den Elektroden (E) ist bekannt, die Länge der Sol- und der Lösungsschicht (l_1 bzw. l_2) gleichfalls, so dass in der Gleichung

$$v = \frac{v_1 \cdot l_1 + v_2 \cdot l_2}{E}$$

für die dem Potentialgefälle 1 Volt/cm entsprechende Geschwindigkeit v alle Grössen gegeben sind.

Der elektroosmotisch wirksame Potentialsprung ζ wird aus v nach der Gleichung

$$\zeta = v \cdot \frac{4\pi\eta}{D}$$

(η die Viskosität, D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels) berechnet.

Tabelle 1.

Nr. des Sols	Elektrolyt und seine Konz. (C) in Mol/Liter $\cdot 10^6$	Geschwindigkeit v in μ	Potentialsprung ζ Volt
	$FeCl_3$		
I	1·9	— 1·55	— 0·097
I	5·6	1·185	0·074
I	15·4	0·935	0·059
II	40·9	0·86	0·054
I	77·6	0·735	0·046
I	130	0·645	0·040
I	140	0·52	0·033
0	196	0·46	0·029
	$Cu(C_6H_9O_3)_2$		
III	0·93	— 1·37	— 0·086
III	2·66	1·45	0·091
III	10·9	1·30	0·082
III	31·1	1·07	0·067
III	128	1·01	0·0635
III	360	0·98	0·0615
III	1450	0·77	0·048
	$N(C_2H_5)_4J$		
II	0·40	— 1·62	— 0·102
II	1·93	1·40	0·088
II	7·63	1·32	0·083
II	37·5	1·18	0·074
II	132	1·04	0·065
II	837	0·77	0·048
	Cu-Oleat		
III	1340	— 0·97	— 0·061

5. Die Messergebnisse

sind in der Tabelle 1 verzeichnet. Die Temperatur betrug ungefähr 20°. Das Sol war stets negativ.

Die Tabelle 2 gibt die wenigen an dreimal verdünnten Solen durchgeführten Messungen wieder, die den Einfluss der Mizellenkonzentration dartun mögen.

Tabelle 2.

Nr. des Sols	Elektrolyt und seine Konz. (C) in Mol/Liter · 10^6	Geschwindigkeit v in μ	Potentialsprung ζ Volt
	$N(C_2H_5)_4J$		
II/3	34·2	− 1·04	− 0·065
III/3	263	0·73	0·046
	$FeCl_3$		
III/3	1·1	− 1·05	− 0·066
III/3	2·9	1·11	0·070
III/3	10·1	0·94	0·059
III/3	29·4	0·81	0·051
III/3	Bei 110 · 10^{-6} $FeCl_3$ wird das Sol in 1 Std. ausgeflockt.		
III/3	2800	+ 0·88	+ 0·055
III/3	3300	0·71	0·045

Wie ersichtlich, werden bestimmte ζ-Werte an dreimal verdünnten Solen bei etwa 3·8 mal geringeren $N(C_2H_5)_4J$-Konzentrationen erreicht. Ungefähr 3·5 mal geringer ist auch der Flockungswert für $FeCl_3$ geworden. Die Konzentrationsabhängigkeit des ζ sieht hier dagegen nicht so einfach aus, wie bei $N(C_2H_5)_4J$. Man hat hier ein Beispiel der unregelmässigen Koagulationsreihe in nichtwässeriger Lösung: stärkere $FeCl_3$-Lösungen laden das Sol um. Zwischen 110 und 2800 Mikromol erstreckt sich die Flockungszone. Freilich ist das Sol auch bei 2800 Mikromol $FeCl_3$ sehr unbeständig, so dass sich während der Kataphorese ein beträchtlicher Teil des Sols abgesetzt hat; die in der Tabelle angegebene Geschwindigkeit von $0·88 \cdot 10^{-4}$ bezieht sich auf den noch schwimmend gewesenen Rest.

Fig. 2 wiederholt graphisch die Tabelle 1 und die $FeCl_3$-Werte aus der Tabelle 2. Auf der Ordinate sind die ζ, auf der Abszisse die $\log_{10} C$ aufgetragen. Ausserdem bezeichnen die gestrichelten senkrechten Geraden die Flockungswerte[1] für $FeCl_3$ (die rechte, bei

[1] D. h. Konzentrationen (nach dem Verdünnen durch das Sol), bei welchen sichtbare Flocken während 1 Stunde auftreten. Sie sind auch nicht weit entfernt vom

$4{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter, des Sols I; die mittlere, bei $3{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ Mol-Liter, des Sols II; die linke, bei $1{\cdot}10 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter des dreimal verdünnten Sols III); die senkrechte punktierte Gerade bezeichnet den Flockungswert für *Cu*-Acetessigester und Sol III, $1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter.

Eine Besprechung der Messergebnisse befindet sich im Abschnitt 8.

6. As_2S_3-Sol in Acetessigester.

Die Sole wurden wie die in $C_6H_5NO_2$ dargestellt. Man muss sich vor einem zu langen Durchleiten des H_2S hüten, weil er den Ester unter Bildung von widrig riechenden Substanzen (Merkaptanen?) zersetzt. Eine chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel ist wahrscheinlich unvermeidbar: auch das bessere von zwei hier untersuchten Solen hatte einen fremden Geruch; seine Leitfähigkeit war $0{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ mho/cm, während die $\varkappa$ des zweimal in Vakuum destillierten Acetessigesters unter $5 \cdot 10^{-8}$ lag.

Die Sole sind den nitrobenzolischen äusserlich sehr ähnlich. Beim Kochen gerinnen sie; der Farbwechsel ist viel weniger deutlich als bei gleicher Temperatur in Nitrobenzol. Die Beständigkeit bei Zimmertemperatur ist unbegrenzt. Das Sol IV war 0·004 mol., das Sol V 0·0061 mol.

Es dienten als Elektrolyte $FeCl_3$, *Cu*-Acetessigester und Tetrapropylammoniumjodid. Die Leitfähigkeit der Lösungen betrug bei 25.0°:

C	$\varkappa$	μ
$FeCl_3$ [1]		
0·0148	$2{\cdot}24 \cdot 10^{-4}$	15·1
0·00140	$2{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$	19·6
$Cu(C_6H_9O_3)_2$		
0·00885	$5{\cdot}21 \cdot 10^{-7}$	0·059
0·00885	$4{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	0·053

Mittel zwischen den augenblicklich flockenden und praktisch nicht flockenden Konzentrationen und somit von dem, was Powis [Journ. Chem. Soc. **109**, 734 (1916)] unter Flockungswerten verstand. — Leider wurden die Flockungswerte für 5 Minuten nur vereinzelt bestimmt, so dass ein direkter Vergleich mit Messungen von Freundlich und Zeh erschwert wird. In den Fällen, wo Flockungswerte beider Art vorliegen, sind die für 5 Minuten gültigen etwa doppelt so gross, wie die in Fig. 2 verzeichneten.

[1]) Vgl. Kahlenberg und Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 28 (1899).

Das Leitvermögen von $N(C_3H_7)_4J$ in Acetessigester ist von Walden[1] gemessen. Bei $1250 \cdot 10^{-6}$ ist $\mu = 25.4$, bei $313 \cdot 10^{-6}$ ist $\mu = 30.78$.

Der Einfluss der Elektrolyte auf die Wanderungsgeschwindigkeit der As_2S_3-Mizellen wird durch die Tabelle 3 und Fig. 3 erläutert.

Tabelle 3.

Nr. des Sols	Elektrolyt und seine Konz. (C) in Mol/Liter $\cdot 10^6$	Geschwindigkeit v in μ	Potentialsprung ζ Volt
	$FeCl_3$		
IV	1·23	— 0·71	— 0·0845
IV	3·6	0·67	0·080
IV	38	0·44	0·052
IV	110	0·45	0·053
IV	422	0·34	0·040
	$Cu(C_6H_9O_3)_2$		
V	1·1	— 0·66	— 0·078
V	11·3	0·55	0·065
IV	220	0·445	0·053
IV	660	0·32	0·038
	$N(C_3H_7)_4J$		
V	134	— 0·66	— 0·078
V	1280	0·385	0·0455

Der Flockungswert des $FeCl_3$ (gestrichelte Gerade) war $7.0 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter (Sol IV), der des $Cu(C_6H_9O_3)_2$ (punktierte Gerade) $9.0 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter (beide Sole).

7. Andere Lösungsmittel.

Versuche, durch Fällung mit H_2S ein stabiles As_2S_3-Sol in Aceton und Anilin herzustellen, misslangen. Beim Durchleiten des Schwefelwasserstoffs durch eine Lösung von $AsCl_3$ in Aceton erfährt die Lösung keine sichtbare Veränderung, nur ein unerträglicher Geruch verrät bald eine Zersetzung des Lösungsmittels. Mit Anilin bildet $AsCl_3$ eine in Anilin unlösliche Verbindung[2], die sich bei Behandlung mit H_2S allmählich in kompaktes As_2S_3 umwandelt. Eine Verbindung von Anilin mit AsJ_3, die auch in der Literatur beschrieben ist, konnte nicht beobachtet werden. AsJ_3 löst sich bei Erwärmen in Anilin zu einer klaren Flüssigkeit auf; H_2S erzeugt — sowohl in heissen wie in kalten Lösungen — einen Niederschlag, der bei weiterer Zufuhr von H_2S nach und nach verschwindet. Die so entstandene völlig klare Lösung ist blutrot; beim Kochen scheidet

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 276 (1911).

[2] Gmelin-Kraut, III, 2, S. 514; Beilstein, 3. Aufl., II, S. 312.

sie einen roten As_2S_3-Niederschlag ab, der unter Einwirkung des H_2S wieder in die Lösung geht.

Es ist immerhin möglich, ein einigermassen beständiges As_2S_3-Sol in Anilin zu erhalten. Man versetzt $C_6H_5NH_2$ mit Realgar und Schwefel im richtigen Verhältnis und erhitzt über den Schmelzpunkt des Schwefels. Es setzt eine Reaktion zwischen dem S und dem As_2S_2 ein; aus dem Schwefel-Realgar-Gemisch werden ins Lösungsmittel gelbe Wolken ausgestossen, die bei Verteilung in Anilin ein trübes aber haltbares Sol liefern. Die $\varkappa$ eines derartigen Sols war $< 5{\cdot}10^{-8}$, die Wanderungsgeschwindigkeit äusserst gering: etwa $1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ cm/sec pro 1 Volt/cm.

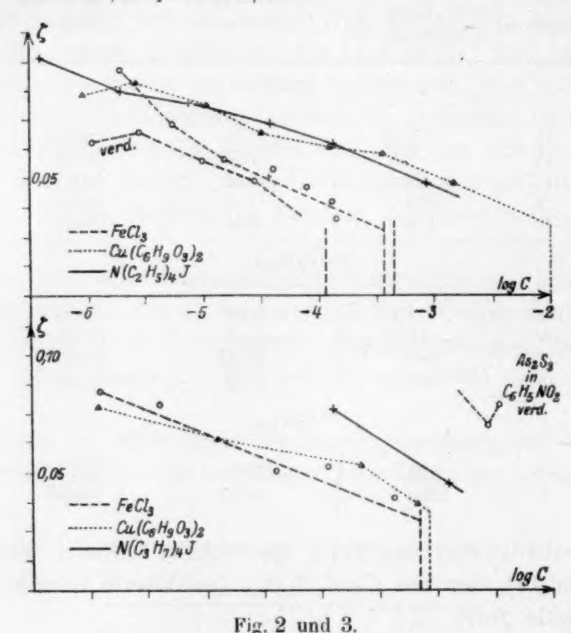


Fig. 2 und 3.

8. Folgerungen.

A. Ein Vergleich der Wirkung des Ferrichlorides und des Tetraäthyl- (bzw. Tetrapropyl-)ammoniumjodids zeigt, dass die Valenzregel auch für nichtwässerige Dispersionsmittel gilt, solange es sich um gut ionisierte Salze handelt[1]). So wird das ζ der As_2S_3-Mizellen in Nitrobenzol auf 0·050 Volt durch $0{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter $FeCl_3$ bzw. $12{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter $N(C_2H_5)_4J$ erniedrigt; in Acetessigester wird dasselbe ζ bei

[1]) Der Einwand von Strickler und Mathews gegen die Gültigkeit der Valenzregel im Reiche der Organosole scheint in ihren Versuchen keine feste Begründung zu haben. Die von den Forschern verwendeten Flüssigkeiten waren augenscheinlich feucht: sonst kann man sich das Zustandekommen z. B. einer 0·1 norm. Lösung von $NaOH$ in Nitrobenzol [Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1657 (1922)] nicht vorstellen.

etwa $0{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ $FeCl_3$ oder etwa $9 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter $N(C_3H_7)_4J$ erreicht. Der Flockungswert des $N(C_2H_5)_4J$ in Nitrobenzol ist wegen der geringen Löslichkeit des Salzes unbestimmbar; der des $N(C_3H_7)_4J$ in Acetessigester ist gleichfalls nicht sicher, liegt aber wohl zwischen 2 und $4 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter (Sol V), ist also 3 bis 6mal grösser, als der des $FeCl_3$.

Dass Kupferacetessigester keine Mittelstellung zwischen dem einwertigen und dem dreiwertigen Salz einnimmt, dürfte in seiner Unfähigkeit zur elektrolytischen Dissoziation eine genügende Erklärung finden. Offen bleibt die Frage, warum er in Nitrobenzol so schwach, in Acetessigester so stark wirkt. Man ist versucht, seine Wirksamkeit in Nitrobenzol als die für ein nicht ionisiertes zweiwertiges Salz normale zu bezeichnen und die erhöhte im Acetessigester als ein Beispiel der Sonderrolle, die die Salze mit einem mit dem Lösungsmittel gemeinsamen Radikal spielen [z. B. OH' und $H^{\cdot}$ in Wasser[1])].

B. Die höchsten ζ-Werte für das Sol in Acetessigester stimmen mit den an As_2S_3-Hydrosolen beobachteten Höchstwerten überein. Die ζ des Sols in Nitrobenzol liegen deutlich höher, was wohl hauptsächlich auf den Elektrolytgehalt des H_2O und $C_6H_{10}O_3$ zurückzuführen ist. Für praktisch elektrolytfreie Sole gilt wahrscheinlich die Coehnsche Regel, die den einen Endpunkt der ζ-C-Kurve festlegt.

C. Genauer lässt sich der zweite Endpunkt feststellen. Die extrapolierten ζ-C-Kurven schneiden die Flockungswertgeraden auf der Höhe von etwa 26 ($FeCl_3$ in Nitrobenzol), 30 ($FeCl_3$ in Acetessigester und Kupferacetessigester in Nitrobenzol) und 31 (Kupferacetessigester in Acetessigester) Millivolts. Auch das dreimal verdünnte Sol koaguliert bei $25 \cdot 10^{-3}$ Volt ($FeCl_3$ in Nitrobenzol). Es tritt hier das von Powis an wässerigen As_2S_3-Solen gefundene kritische Potential auf[2]). Seine absolute Grösse ist — und das ist wohl das Hauptergebnis der Untersuchung — in Wasser, Nitrobenzol und Acetessigester in erster Annäherung gleich. Wenn die Ausflockung der Mizellen mit Abschwächung ihrer elektrostatischen Abstossung zusammenhängt, so müsste man einen Einfluss der Dielektrizitätskonstante auf die die Ausflockung bestimmenden Grössen erwarten. Das kritische Potential erweist sich dagegen unabhängig von der D des Mediums; jedenfalls schwankt es weniger als um 20%, wenn die Dielektrizitätskonstante sich auf das fünffache ändert.

---

[1]) Vgl. z. B. Choucroun, Journ. de Chim. phys. **20**, 352 (1923).

[2]) Und zwar mit denselben Beschränkungen (vgl. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 574), weil die nicht sicher auszuführende Extrapolation der ζ-C-Kurven von $N(C_2H_5)_4J$ und $N(C_3H_7)_4J$ für das kritische Potential höhere Werte liefert als 31 Millivolt.

9. Zusammenfassung.

Die Stabilität kolloider Lösungen von As_2S_3 in Nitrobenzol und Acetessigester wurde als Funktion des elektrokinetischen Potentials der Mizellen untersucht. Es ergab sich, dass die Ausflockung bei einem bestimmten Potential eintritt, dessen Grösse von der Verdünnung des Sols und vom Dispersionsmittel nahezu unabhängig ist.

Die Untersuchung wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie, Berlin-Dahlem, in der Abteilung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Freundlich ausgeführt, dem ich für seine Ratschläge und Hinweise zu grossem Danke verpflichtet bin. Auch der Befürwortung des Herrn Prof. Dr. Bodenstein möchte ich hier dankbar gedenken.

Differential-Methode und -Apparat zur Bestimmung der Dissoziationsisochoren und Untersuchungen über die Kinetik der thermischen Dissoziation des Cadmiumkarbonats.

Von

Leonid Andrussow.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 12. 24.)

1. Methode und Apparat.

Im Falle einer heterogenen thermischen Dissoziation, die nach dem Schema

$$AB \rightleftarrows A + B \quad (1)$$

z. B. $$CdCO_3 \rightleftarrows CdO + CO_2 \quad (2)$$

verläuft, ist nach der Phasenregel das System, das aus drei Phasen und zwei Komponenten besteht, als Univariant zu betrachten. Einer gegebenen Temperatur muss demnach eine gewisse Spannung entsprechen. Die Bestimmung dieser Dissoziationsspannung bzw. der Dissoziationstemperatur stösst aber auf viele Schwierigkeiten, die meistens durch die sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit und die träge Einstellung des Gleichgewichts verursacht werden. Deswegen findet man oft in der Literatur eine enorme Diskrepanz zwischen den Messungen verschiedener Autoren[1]).

Die von Centnerszwer vorgeschlagene und von ihm und mir beschriebene[2]) dynamische Methode gibt noch die Möglichkeit, die

[1]) Siehe z. B. Doelter, Handbuch der Mineralchemie.

[2]) Siehe Centnerszwer und Andrussow, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 79 und Acta Universitatis Latwiensis **1924**, S. 495—523. Über die Dissoziation des Cadmiumkarbonats und eine neue Methode zur Bestimmung der Dissoziationsspannungen.

Dissoziationstemperaturen der Karbonate zu bestimmen, wenn weniger als 0·00006 g Kohlendioxyd pro 10 Minuten entwickelt oder absorbiert werden. Die ursprüngliche Methode gestattet uns, durch die Verdünnung der Kohlensäure mit einem indifferentem Gas auch die Dissoziationsisochore zu ermitteln. Jedoch, infolge der Konzentrationsänderung des CO_2 in der Nähe des Karbonats, erhält man zu hohe Werte bei der Bestimmung der Dissoziationstemperaturen. Die Dissoziation findet dabei fast ausschliesslich in der äussersten Schicht des Karbonats statt, und trotz der grossen Empfindlichkeit der Methode sind die Messungen schwer ausführbar.

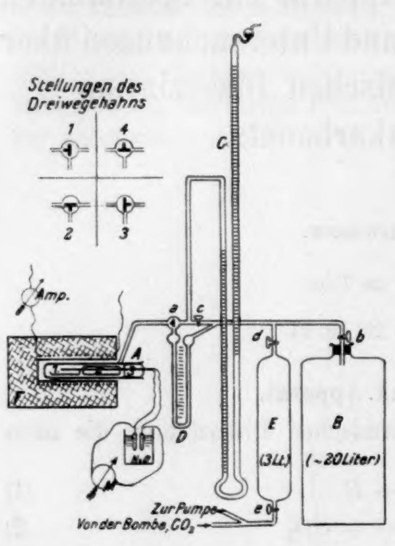


Fig. 1.

In vorliegender Arbeit ist dieser Mangel beseitigt, durch entsprechende Konstruktion des Apparates, der in der Fig. 1 schematisch dargestellt ist und der erlaubt, die Bestimmung der Dissoziationsspannungen bzw. -Temperaturen bei beliebigem, leicht veränderlichem Druck auszuführen.

Das Untersuchungsrohr A kann durch Differentialmanometer oder, bei anderer Stellung des Dreiweghahnes a, unmittelbar mit einem grossen Ballon B verbunden werden. Der Inhalt des letzteren ist so gross (etwa 20 Liter), dass die von der Reaktion verursachte Änderung der Gasmenge vernachlässigt werden kann. Durch Evakuieren bzw. durch Wiedereinfüllen können wir den Druck variieren. Das Stocksche Manometer zeigt den Druck an. Das Gefäss E dient als Vorstoss zu der Pumpe, und sein Inhalt (3 Liter) ist für die Vorversuche ausreichend. Im Untersuchungsrohr[1]) aus Quarz befindet sich ein Schiffchen (1) mit einer abgewogenen Menge der zu untersuchenden Substanz; ein Hohlkörper (2) aus Quarz bezweckt eine Verminderung des schädlichen Raumes. Das Rohr wird durch einen Hochvakuumschliff verschlossen. In ihm befindet sich eine Kapillare, welche erlaubt, ein Thermoelement zum Schiffchen hindurchzuführen. Ein elektrischer Röhrenofen gibt die nötige Temperatur, die an einem Millivoltmeter

[1]) Eine verbesserte Konstruktion des Ofens und des Untersuchungsrohres wird demnächst hier beschrieben werden.

gemessen wird. Vor jeder Versuchsreihe muss eine Dichtigkeitsprüfung des Apparates vorgenommen werden.

In der im folgenden beschriebenen Methode ist streng das Prinzip der Eingabelung des Gleichgewichtspunktes durchgeführt. Es wurde als Beispiel das System $CdCO_3$, CdO und CO_2 untersucht und zwar auf folgenden Wegen:

1. Man erreicht im Ofen und im Untersuchungsrohr eine bestimmte konstante Temperatur T und stellt in dem Apparat einen Druck P ein. Falls dieser Druck grösser als die Dissoziationsspannung ist, muss die Vereinigung der Kohlensäure mit Cadmiumoxyd stattfinden. Wenn der Dreiweghahn a in die Stellung (1) gebracht wird, steigt die Sperrflüssigkeit des Differentialmanometers im Sinne der Verminderung der Gasmenge und damit auch des Druckes im Versuchsrohr, wobei die Geschwindigkeit dieses Steigens proportional der Reaktionsgeschwindigkeit ist. Dann vermindert man sprungweise den Druck um einige Millimeter bzw. Zentimeter der Quecksilbersäule, wartet einige Zeit und misst jedesmal die fallende Assoziationsgeschwindigkeit, bis man schliesslich beim Drucke P_0 keinen Manometerausschlag mehr bekommt. Die weitere Druckverminderung führt zur Dissoziation, wir bekommen den Ausschlag im Sinne der Druckerhöhung. Die Geschwindigkeit der Dissoziation steigt mit der Druckerniedrigung. Durch Interpolieren bekommen wir die der Temperatur T entsprechende Dissoziationsspannung. Der rein qualitative Nachweis des Vorhandenseins der Assoziation bzw. der Dissoziation ist leichter und schneller, jedoch erlaubt er keine Ausführung der Interpolation.

2. Man stellt im Apparate einen gewissen Druck ein, verändert langsam die Temperatur und notiert von Zeit zu Zeit den Ausschlag des Differentialmanometers und die Temperatur. Falls die Substanz noch nicht reagiert, bekommen wir auf einem T—P-Diagramm beim Erwärmen wie beim Abkühlen eine gerade Linie, deren Verlauf man vorher durch besondere Versuche feststellt. Das Auftreten der Dis- bzw. Assoziation äussert sich in einer entsprechenden Änderung der Kurve. Die Dissoziationstemperatur ist leicht festzustellen: sie liegt zwischen den beiden Knickpunkten der Erwärmungs- bzw. Abkühlungskurve[1]). Wir können auch, wie es in der Variante (1) beschrieben ist, die Reaktionsgeschwindigkeiten bei jeder Temperatur feststellen, nur müssen wir die Korrektion für die rein thermische Ausdehnung bzw. Kontraktion einführen. Bei der Gleichgewichtstemperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit gleich Null.

[1]) Über dynamische Methode siehe Näheres: Centnerszwer u. Andrussow, loc. cit.

3. Der dritte Untersuchungsweg ist für die Aufstellung der Dissoziationsisochore am besten geeignet und muss als Kombination der beiden ersteren angesehen werden: man sucht schnell den Druck auf, bei dem die Reaktion kaum merkbar verläuft (minimaler Ausschlag des Differentialmanometers), und lässt dann die Temperatur langsam steigen oder fallen.

4. Bringen wir den Dreiwegehahn in die Stellung (4) und schliessen den Hahn *c* ab, so haben wir das Untersuchungsrohr nur mit dem Stockschen Manometer verbunden. Das ist die bisher übliche statische Methode, verbessert in dem Sinne, dass wir auch hier leicht von beliebigem Druck ausgehen und ihn leicht variieren können. An Empfindlichkeit büsst diese Variante bedeutend ein, und sie kann in Fällen, wo sich die dem Gleichgewicht entsprechende Dissoziationsspannung nicht zu träge einstellt, und auch bei niedrigen (unter 20 bis 30 mm *Hg*) Drucken zur Anwendung kommen[1]).

2. Die Empfindlichkeit des Apparates.

Der Ausschlag im Differentialmanometer ist, abgesehen von rein thermischer Ausdehnung bzw. Kontraktion, proportional der während der Reaktion sich im Untersuchungsrohr veränderten Gasmenge. Ein Millimol des letzteren nimmt das Volumen

$$\frac{22{\cdot}412\; T_m\; 760}{273{\cdot}1\; P}$$

an (T_m die „mittlere" Temperatur und P der Druck in Millimeter *Hg* im Rohre). Diese Gaszunahme macht sich in zwei Richtungen bemerkbar.

1. Sie bewirkt eine Steigerung Δp (in Millimeter der Sperrflüssigkeit) des Druckes im Untersuchungsrohr und dem ihm benachbarten Teile des Differentialmanometers, also im sogenannten „schädlichen" Raume. Bedeutet a (in Kubikzentimeter) den Inhalt des letzteren und δ die Dichte der Sperrflüssigkeit, so ist

$$\Delta p = \frac{22{\cdot}412 \cdot 10333\, T_m}{a\, \delta\, 273{\cdot}1}$$

(für 1 Millimol). Das Steigen der Flüssigkeit im Manometer um 1 mm entspricht $\frac{a \delta M}{848{\cdot}03\; T_m}$ mg, wobei M das Molekulargewicht des Gases ist. Falls $a = 10$ ccm, $\delta = 1$ (H_2O), $M = 44$ (CO_2), $T_m = 500$, ent-

[1]) In diesem Falle muss nach § 2, S. 277, der innere Durchmesser des Manometers (2 *r*) klein sein.

spricht einem Millimeter 0·000001 g CO_2. Diese Zahl ist ein Mass der Empfindlichkeit des betreffenden Apparates und gleichzeitig ein „Faktor", mit welchem man die Zahl der Millimeter des Manometerausschlages multiplizieren muss, um aus ihm das Gewicht der entwickelten Kohlensäure zu erhalten. Da T_m und a variabel und schwer festzustellen sind, muss der Faktor empirisch als Mittel bestimmt werden; man dividiert den Gewichtsverlust des Schiffchens in Gramm durch den ihm entsprechenden Gesamtausschlag des Differentialmanometers in Millimeter.

2. Alle diese Betrachtungen sind nur berechtigt, wenn der Durchmesser ($= 2\,r$ in Millimeter) des Sperrflüssigkeitsfadens im Manometer sehr gering ist, und wenn man bei niedrigem Druck arbeitet. Im allgemeinen müssen wir eine Korrektion einführen: ein Teil der Gaszunahme geht für das Anfüllen bis zum Drucke P des Raumes verloren, in welchem vorher die zurückgetretene Sperrflüssigkeit war. Diese Korrektion ist gleich

$$\frac{{}^1/_2\, \varDelta p \pi r^2 P d_t}{760},$$

wo d_t das Gewicht eines Kubikzentimeter Gases bei t^0 C. bedeutet, und ist für hohe Drucke recht gross: für $\varDelta P = 1$ mm, $r = 1$ mm, $P = 760$, $t = 17^0$ C., $d_t = 2{\cdot}08744\ 10^{-6}$ (für CO_2) ist diese Korrektion gleich $-$ 0·00000328. Bei kinetischen Untersuchungen muss man ausserdem den Faktor auch bei verschiedenen Drucken empirisch als Mittel bestimmen, um dann durch graphische Interpolation den Faktor für jede Versuchsbedingung zu ermitteln. Im Fall der Assoziation treten ähnliche Verhältnisse auf. Demnach ist die Empfindlichkeit des Apparates um so grösser, je kleiner der schädliche Raum a, die Dichte der Sperrflüssigkeit δ, der innere Durchmesser des Differentialmanometers $2\,r$ und der Druck P sind; und je grösser die „mittlere" Temperatur T_m ist.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeiten.

Cadmiumkarbonat, wie auch die meisten übrigen Karbonate, besitzt besonders in der Nähe des Gleichgewichtsgebietes, eine sehr geringe Zersetzungsgeschwindigkeit und ist einer langdauernden „Überhitzung" fähig. Wenn man von einem frischen Präparat ausgeht und dieses mehrere Stunden lang auf einige Grad höher als die eigentliche Dissoziationstemperatur erhitzt, so ist die Kohlensäureentwicklung nicht bemerkbar. Nur nach einer weiteren Steigerung der Temperatur findet eine merkbare Dissoziation statt, wobei die Reaktions-

geschwindigkeit allmählich wächst und jetzt auch bei Erniedrigung der Temperatur messbar bleibt. Das Aussehen eines solchen Präparates nach mehrstündiger Erhitzung zeigt, dass der Zerfall hauptsächlich an den Stellen verläuft, wo die Hemmung schon einmal überwunden war; braune Flecken von Cadmiumoxyd sind zerstreut in weissem oder teilweise zersetztem, zitronengelben Cadmiumkarbonat. Beim dauernden Erhitzen wird die Farbe des Präparates einheitlicher.

Unterhalb der Dissoziationstemperatur tritt die Rückbildung des $CdCO_3$ ein, und wenn man das Präparat sich wiederholt dissoziieren und assoziieren lässt, so kann man die Bildung besonders temperaturempfindlichen Teilchen erreichen. Das so gewonnene empfindliche Präparat zeigt, im Vergleich mit dem ursprünglichen, eine viel grössere Reaktionsgeschwindigkeit unmittelbar in der Nähe des Gleichgewichts, was auf Tabelle 1 veranschaulicht ist. Die meisten Versuche wurden mit dem empfindlich gemachten CdO, $CdCO_3$-Präparat ausgeführt, wobei immer eine starke Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Abnahme der empfindlichen Teilchen beobachtet wurde.

Tabelle 1.

Dissoziationsgeschwindigkeiten in 10^{-6} g pro 10 Minuten. Kohlensäuredruck — 760 mm *Hg*. Dissoziationstemperatur $t_0 = 344°$ C. Gewicht des Präparats 1·72 g.

Präparat	Abstand von t_0 in C.°							
	1°	2°	5°	15°	19°	22°	60°	65°
Frisches	00	00	00	00	00	00	01	15
Nach schwacher 3-stündiger Zersetzung	00	00	00	00	01	08	—	—
Empfindliches	6	15	145	1408	—	—	—	—

Eine Reihe von Versuchen, die über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck bei konstanter Temperatur angestellt wurden, ergaben folgendes Resultat: bei einem bestimmten Druck P_0 (gleich der Dissoziationsspannung) haben wir keinen Ausschlag des Differentialmanometers, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist gleich Null, und bei weiterer Erhöhung des Druckes tritt zunehmende Assoziation ein, dagegen macht sich bei Druckverminderung sofort die Dissoziation bemerkbar. Die Ergebnisse eines Versuches sind in der

Tabelle 2 mitgeteilt und durch die Fig. 2 veranschaulicht. Leider ist es nicht möglich, den Vorgang durch irgendeine Formel auszudrücken, da über die Anteilnahme der empfindlichen Teilchen am Prozess und über die Menge dieser Teilchen schlechterdings nichts bekannt ist. Je weiter wir uns aber vom Gleichgewichtspunkt entfernen, um so mehr nehmen auch die wenigempfindlichen Stellen des Präparates am Prozess teil. Der Verlauf der Kurve ändert sich zum Teil mit der Richtung des Versuches: ob man den Druck verringert oder vergrössert.

Tabelle 2 (Fig. 2).

Gewicht des Präparates 1·5728 g (teilweise zersetztes $CdCO_3$). Gleichgewichtstemperatur 318·5° C. P = Kohlensäuredruck in Millimeter Hg. F = Faktor des Apparates in 10^{-6} g. V = Reaktionsgeschwindigkeit in Millimeter H_2O pro 10 Minuten (Ausschlag des Differentialmanometers). V_0 Reaktionsgeschwindigkeit in 10^{-5} g pro 10 Minuten ($V_0 = 0{\cdot}1\ V.F$).

P	V	F	V_0	
767·9	801	13·1	1048	
742·6	720	12·75	928	
716·4	380	12·5	475	
678·5	298	12·0	357·6	
604·1	173	11·2	193·8	
551·0	110	10·5	115·5	Assoziation ↑
438·0	45	9·25	41·6	
372·0	15	8·5	12·75	
340·0	2	8·22	1·7	
326·0	00	8.0	00	
312·5	8·1	7·8	6·82	
301·5	14	7·7	10.8	
291·0	16	7·6	12·2	
279·1	20	7·5	15·0	Dissoziation ↓
255·8	58	7·25	42·1	
223·0	265	7·0	185·5	
194·0	484	6·6	319·4	

Dasselbe gilt auch für die Feststellung des Einflusses der Temperaturänderung (bei konstant gehaltenem Druck). Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Entfernung von der Gleichgewichtstemperatur, wo sie gleich Null ist und wo sich die Richtung des Prozesses ändert. Wie man aus der Tabelle 3 und Fig. 3a und 3b sieht, wird die Dissoziation stark durch Temperaturerhöhung beschleunigt, dagegen bei Temperaturerniedrigung zeigt die Geschwindigkeitskurve der Assoziation ein Maximum, und konvergiert schliesslich gegen Null. Es gibt also ein Optimumsgebiet der Assoziation, und die Feststellung dieses

Gebietes ist von Wichtigkeit für manche Versuche (siehe S. 282). Nach einigen Bestimmungen bei Drucken höher als eine halbe Atmosphäre liegt das Maximum der Assoziation je nach den Versuchsbedingungen auf 20° bis 60° C. niedriger als die Gleichgewichtstemperatur. Aus dem Vorhandensein eines Maximums müssen wir schliessen, dass zwei gegeneinander wirkende Faktoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit

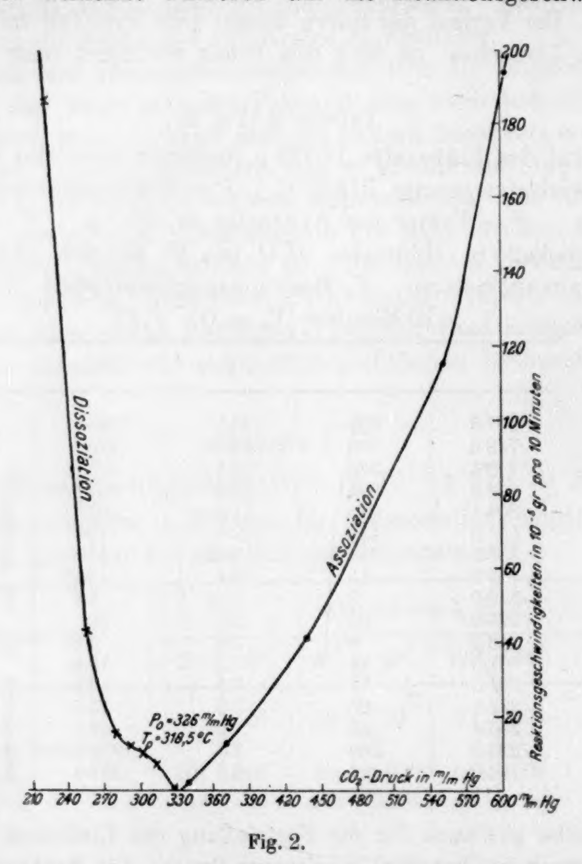


Fig. 2.

Einfluss haben. In der Spalte V der Tabelle 6 sind die Dissoziationsgeschwindigkeiten in der Nähe (2°—3°) der verschiedenen Gleichgewichtstemperaturen angegeben, die aus den Versuchen mit ein und demselben Präparat ($\sim$ 1·5 g) entnommen sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit fällt mit der Temperatur; deswegen sind die Bestimmungen der Dissoziationstemperaturen bei niedrigem Druck schwer auszuführen und verlangen eine grössere Empfindlichkeit des Apparates.

Tabelle 3.

Kohlensäuredruck 760 mm, Gleichgewichtstemperatur 344° C.
V = Reaktionsgeschwindigkeit in 10^{-5} g pro 10 Minuten
(+ = Dissoziation).

1·5700 g $CdCO_3$ als Ausgangssubstanz (Fig. 3a).

T C.°	V
228	01
248	4
257	9
278	45
294	60
306	66
318	64
328	55
342	8
344	00
345	+ 9
346	+ 24
349	+ 145
350	+ 202
351·5	+ 960
352·5	+ 1640

1·520 g CdO als Ausgangssubstanz (Fig. 3b).

T C.°	V
352	+ 230
348	+ 100
347	+ 10·5
344	00
343	11
341	88
338	112
333	117
330	120
326	122
320	120
313	82
309	73
300	72
278	72
238	72·5
216	65

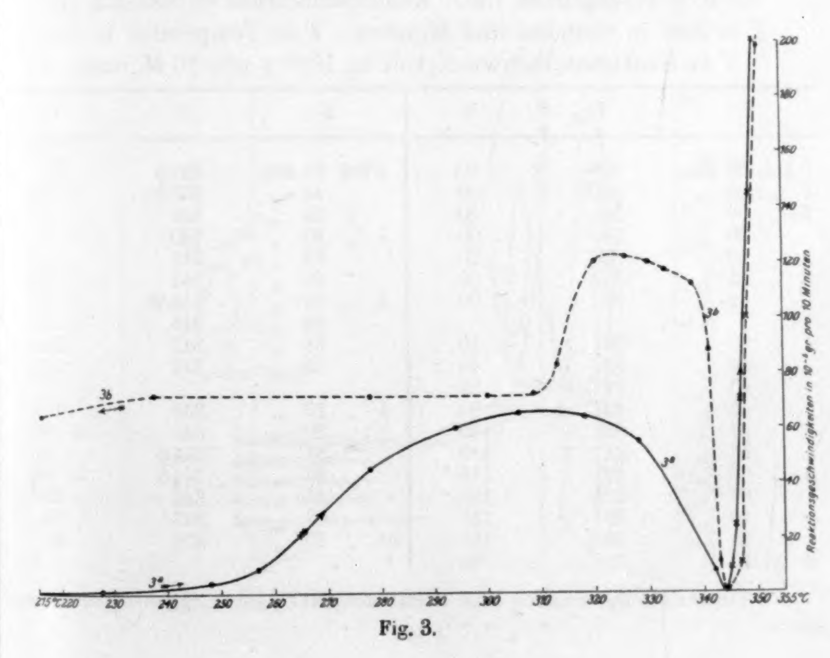


Fig. 3.

4. Cadmiumoxyd als Ausgangssubstanz.

Es konnte auch festgestellt werden, das CdO sich ganz analog dem $CdCO_3$ verhält. In den Tabellen 4 und 3 (Fig. 3b) sind die Ergebnisse eines Versuches angegeben, die zu wesentlichen Schlüssen führen. 2·0 g Cadmiumkarbonat wurden bei 760 mm Hg und 545° C. (also um 200° C. höher als die Gleichgewichtstemperatur) nach Aufhören der messbaren Dissoziation noch mehrere Stunden lang ausgeglüht. Bei dem so erhaltenen Cadmiumoxyd konnte man zunächst keine Assoziation feststellen. Nach $1^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 321° (das Optimum für Assoziation) trat eine geringe Assoziation ein. Die Assoziationsgeschwindigkeit vergrösserte sich langsam und wurde schliesslich konstant, mit einer kleinen Neigung zur Abnahme. Einer langsamen Temperaturerhöhung folgten: Abnahme der Assoziationsgeschwindigkeit, die bei 342° C. nicht messbar wurde; Auftreten der Dissoziation bei der Temperatur, die streng der Gleichgewichtstemperatur entspricht[1]). Beim Abkühlen trat die Assoziation wieder entsprechend den Gleichgewichtsbedingungen ein, und zwar mit erhöhter Geschwindigkeit. Die Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur

Tabelle 4.

1·5270 g ausgeglühtes CdO: Kohlensäuredruck = 760 mm Hg.
Z = Zeit in Stunden und Minuten. T = Temperatur in C.°.
V = Reaktionsgeschwindigkeit in 10^{-5} g pro 10 Minuten.

Z	T	V	Z	T	V
0 Std. 25 Min.	358	00	6 Std. 23 Min.	327·5	70
1 „ 05 „	350	00	45 „	336·5	7·5
2 „ 00 „	345	00	55 „	338	3·0
20 „	343	00	7 „ 20 „	340	— 0·5
40 „	328	00	35 „	341	0·0
3 „ 15 „	318	00	50 „	344	0·0
45 „	321	00	8 „ 10 „	344·25	+ 6·0
			28 „	345	15·0
4 „ 30 „	321	— 10	34 „	347	21.0
40 „	321	40	45 „	347	17·0
43 „	321	65			
45 „	321	90	9 „ 10 „	346	10·0
47 „	321	100	20 „	345	+ 3·0
56 „	321	110	31 „	344·5	0·0
5 „ 06 „	321	115	36 „	344·3	— 2·0
09 „	321	120	43 „	344	— 18·0
12 „	321	125	50 „	343	20
45 „	325	110	10 „ 10 „	336	21
6 „ 10 „	327	80			

[1]) Ein exakter Beweis, dass beim Zerfall des $CdCO_3$ keine Zwischenprodukte entstehen.

wurde einige Male unternommen mit demselben Resultat. Nachdem wurde die Assoziation bis zu 160° C. messbar. Bei Zimmertemperatur hat das Präparat in 22 Stunden $54 \cdot 10^{-5}$ g CO_2 absorbiert. Während des ganzen Versuches vereinigten sich mit CdO mehr als 50 mg Kohlensäure.

Aus den Versuchsergebnissen folgt: bei Cadmiumoxyd macht sich eine Verzögerung der Assoziation mit CO_2 je nach der Beschaffenheit des Präparates bemerkbar; die messbare Reaktion tritt erst nach kürzerer oder längerer Zeit ein und bleibt dann bis zu niedrigen Temperaturen messbar; die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt anfangs zu.

5. Aufstellung der Isochore.

Aus den bisher mitgeteilten Daten ergibt sich, dass für die exakte Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen bei verschiedenen Drucken zuerst ein empfindliches Präparat hergestellt werden muss, wobei man auch gute und übereinstimmende Resultate bekommt, wenn man anstatt $CdCO_3$ schwach geglühtes CdO als Ausgangsmaterial verwendet. In den Tabellen 2—4 und Fig. 2—3 finden sich einige Beispiele dafür.

Zur Aufstellung der Isochore ist am besten geeignet der dritte Untersuchungsweg (siehe S. 276) und in der Tabelle 5 und Fig. 4a, b, c

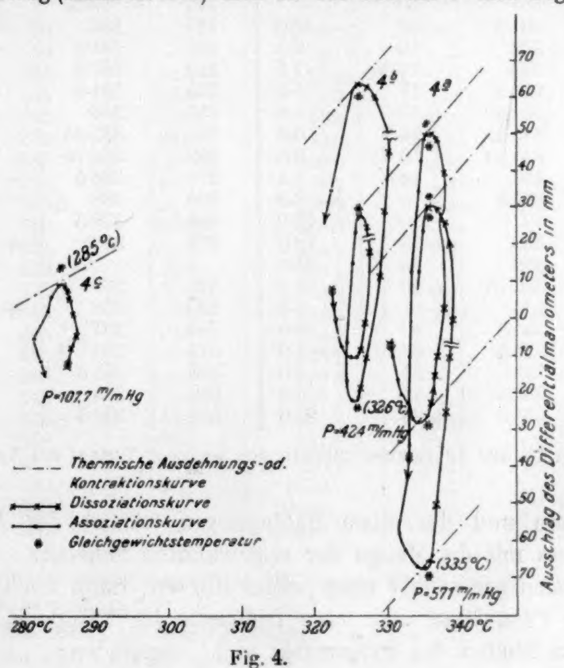


Fig. 4.

ist veranschaulicht die Bestimmung von drei Punkten der Isochore bei 571·0, 424·0 und 107·7 mm *Hg*. Die Punkte wurden hintereinander ohne Unterbrechung des Versuches festgestellt. Unterscheidet sich die Versuchstemperatur um 1° bis 2° C. von der Gleichgewichtstemperatur, so zeigen die Ausschläge des Manometers ganz eindeutig die Änderung der Richtung des Prozesses an. Zieht man die rein thermische Ausdehnung bzw. Kontraktion in Betracht, so kann die Gleichgewichtstemperatur bis auf $^1/_4$° bis $^1/_2$° C. genau festgestellt werden, am besten auf graphischem Wege, wie in der Fig. 4 veranschaulicht ist.

Tabelle 5 (Fig. 4a).

Partialdruck der Kohlensäure 571 mm *Hg*. Gewicht des $CdCO_3$ Präparats = 1·5728 g. *Z* Zeit in Minuten. *T* Temperatur in C.°. *V* Reaktionsgeschwindigkeit in mm pro 10 Minuten. *P* Druck im Differentialmanometer in mm H_2O. Faktor: 1 mm = $10·5 \cdot 10^{-6}$ g CO_2. Korrektion für die thermische Kontraktion bzw. Ausdehnung ± 2·2 mm pro 1° C.

Z	*T*	*P*	*V*	*Z*	*T*	*P*	*V*
00	331	00	—	177	333·25	00	26·0
7	331·5	— 06	— 10·0	187	333	— 24	24·0
13	332	10	8·5	201	331·5	48	15·0
19	333	12·25	7·5	213	332·5	52	4·5
30	333·5	17	5·4	235	334·0	56	— 3·0
36	334·5	17	— 1·8	255	335	57	— 1·5
46	335·25	16·5	0·0	266	335·25	56·5	0·0
55	335·50	16	0·0	269	335·75	— 55	+ 1·4
62	336	12·5	+ 3·4	279	336·5	— 40	+ 13·5
70	336·5	— 5	+ 6·0	285	338	— 15	40·0
73·5	337	00	12·0	288	338·5	00	47·0
80	338	+ 13	18·0	292	339	+ 30	+ 70·0
95	338	50	24·0				
108	336·75	+ 60	11·0	320	339	00	+ 35·0
113	336	+ 61	+ 4·0	330	338	+ 26	28·0
120	335·5	60	0·0	336	337	31	11·0
130	335·5	59	— 1·0	342	336	30·5	+ 1·0
146	335	53	— 3·0	348	335·5	29	— 1·0
156·5	334·5	45	6·0	353	335	24	8·0
168	333·5	+ 23	25·0	358	334·5	13	20·0

Fig. 4b und 4c veranschaulichen den weiteren Verlauf des Versuches.

Bei ein und denselben Bedingungen wächst der Ausschlag des Manometers mit der Menge der angewandten Substanz. Aber wir bekommen weniger scharf ausgeprägte Kurven; denn auch bei gut temperiertem Ofen lässt sich eine Differenz der Temperaturen an verschiedenen Stellen des Präparates nicht vermeiden.

Für die **exakten** Bestimmungen sind folgende Bedingungen notwendig:

1. die Lötstelle des Thermoelements muss in der Substanz liegen,
2. die Temperatur im Ofen muss gut ausgeglichen sein,
3. die Temperatur darf man nur langsam ändern,
4. der Apparat muss vakuumdicht sein.

Im Falle einer **stufenweisen** Dissoziation muss man streng darauf achten, dass man nicht den Gleichgewichtspunkt des nächsten Zwischenproduktes überschreitet. Die absolute Trockenheit soll vermieden werden.

6. Dissoziationsisochore des Cadmiumkarbonats.

Nach den aus mehreren Versuchen bestimmten und in der Tabelle 6 zusammengestellten Werten wurde die Reaktionsisochore des

Tabelle 6 (Fig. 5).
Dissoziationsspannungen (p in mm Hg) des Cadmiumkarbonats.

T° abs.	T° C.	p mm beob.	p mm ber.	V_{2-3}[1]	Bemerkungen
293	20	—	0·0000009	—	
423	150	—	0·17	—	
509	236	14·7[2]	15·45	—	
528	255	35[3]	34·7	—	
535	262	44[3]	45·4	2·2[3]	
549	276	80[2]	79·8	2·35[2]	
558	285	108[3] [2]	109·3	4·3[3]	
566	293	141[2]	148·1	4·5[2]	
578·5	305·5	223[2]	228·7	5·8[3]	
592	319	340·5[3]	348·5	—	
599	326	424[3]	434·6	7·0[3]	
602	329	458[2]	478·1	—	
608·5	335·5	571[3]	572·9	9·2[3]	
617	344	760[2] [3]	753·4	11·6[3]	
618	345	770·5[3]	775·7	—	
618·5	345·5	788[3]	768·1	—	
619	346	800[2]	798·9	—	
621	348	872[3]	847·1	—	
621·5	348·5	880[2]	861·3	13·8[2]	
625	352	970[3]	941·5	13·0[3]	
626	353	1010[2]	980·1	13·7[2]	
673	400	—	3430	—	4·51 Atm.
773	500	—	29465	—	38·77 "
873	600	—	95270	—	125·36 "

[1] V_{2-3} Dissoziationsgeschwindigkeit in 10^{-5} g pro 10 Minuten (in der Nähe [2° bis 3°] vom Gleichgewichtspunkt).

[2] Versuche mit $CdCO_3$ als Ausgangsmaterial.

[3] Versuche mit CdO als Ausgangsmaterial.

Systems $CdCO_3$, CdO, CO_2 konstruiert (Fig. 5) und folgende logarithmische Formel abgeleitet

$$\log p = -4703{\cdot}1\,\frac{1}{T} + 1{\cdot}75\log T - 0{\cdot}0007514\,T + 6{\cdot}08081,$$

oder umgeformt

$$\log p = -\frac{21500}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75\log T - \frac{0{\cdot}0034354}{4{\cdot}571}\,T + 6{\cdot}08081,$$

die mit der Nernstschen Näherungsgleichung[1])

$$\log p = -\frac{Q_0}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75\log T - \frac{\varepsilon}{4{\cdot}571}\,T + 3{\cdot}2$$

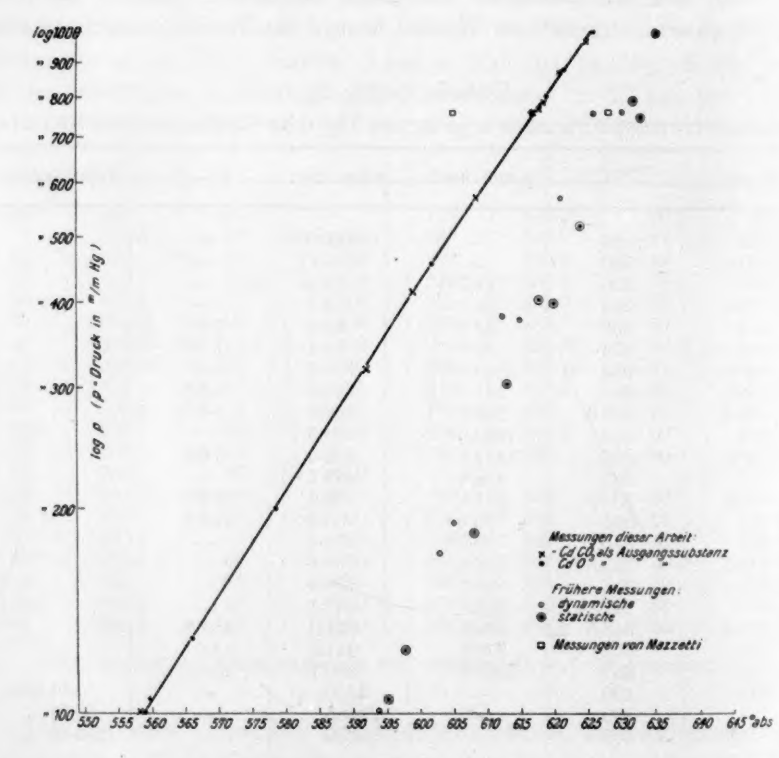


Fig. 5.

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, S. 802, Stuttgart 1921; O. Brill, Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 735 (1906).

identisch ist, wenn man die Dissoziationsspannungen (p) in mm ausdrückt.

Nach der letzten Formel beträgt der Wert der Dissoziationswärme des Cadmiumkarbonats beim absoluten Nullpunkt $Q_0 = 21500$ Cal. und schliesst sich dem thermochemischen Wert[1]) 21·860 Cal. ausgezeichnet an.

Bei der Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen betrug die grösste Abweichung $\pm 1°$ C. Die Temperaturablesung war bis auf $^1/_4°$ C. genau, aber durch die einseitige Ausstrahlung konnte eine Temperaturdifferenz von 0·5° bis 1·25° C. in dem Substanzschiffchen nicht vermieden werden.

Auf der Fig. 5 sind auch die Ergebnisse der früheren Messungen[1]) (dynamische ○ und statische ⊙) angebracht, und da das Assoziationsgebiet in allen diesen Fällen nicht sichergestellt war, können die angegebenen Dissoziationstemperaturen nur als die Temperaturen, bei welchen die Dissoziation messbar wurde, betrachtet werden. Wir sehen, dass bei niedrigen Spannungen, wo die Messungen eine höhere Empfindlichkeit des Apparates und der Methode verlangen, die Abweichungen grösser sind.

Nach den neuen Messungen von Mazzetti[2]) beginnt in $CdCO_3$ die Zersetzung bei 332° C. (Zeit-Temperatur-Diagramme) und bei 355° C. (Temperatur-Gewichts-Diagramme).

7. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurde eine Methode zur exakten Bestimmung der Dissoziationsisochore fester Stoffe ausgearbeitet und dazu ein Differentialapparat beschrieben.

2. Die Methode wurde auf das System $CdCO_3$, CdO, CO_2 angewandt.

3. Es wurde die Reaktion $CdCO_3 \rightleftarrows CdO + CO_2$ auf ihre Kinetik untersucht.

---

[1]) Centnerszwer und Andrussow, loc. cit.

[2]) Über thermische Dissoziation einiger Karbonate; Chem. Zentralbl. **1924**, II, 2455; Atti, R. Accad. dei Lincei Roma **33**, II, 46—50.

4. Die Dissoziationsisochore des Cadmiumkarbonats findet in der Gleichung

$$\log p = -4703{\cdot}1 \frac{1}{T} + 1{\cdot}75 \log T - 0{\cdot}0007514\,T + 6{\cdot}08081$$

ihren Ausdruck, in Übereinstimmung mit der Nernstschen Näherungsgleichung.

Demnächst wird in dieser Zeitschrift eine Anwendung der Methode auf die thermische Dissoziation des Calciumkarbonats mit ausführlicher Beschreibung des Untersuchungsganges gebracht werden.

Diese Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität zu Berlin ausgeführt.

Über die Geschwindigkeit der Esterbildung.

Von

P. Petrenko-Kritschenko, W. Bogatsky und N. Lubman.

(Eingegangen am 20. 12. 24.)

Wie bekannt, haben die Arbeiten von N. Menschutkin das Verhältnis zwischen der Alkoholstruktur und der Geschwindigkeit der Esterbildung festgestellt. Dieses Verhältnis hat in folgender Regel Ausdruck gefunden: Die grösste Geschwindigkeit der Esterbildung beobachtet man bei den primären Alkoholen, geringere bei den sekundären und ganz unbedeutende bei den tertiären Alkoholen. N. Menschutkin wandte die Regel auch auf andere Klassen organischer Verbindungen an.

Die Untersuchungen von N. Menschutkin führen scheinbar zu dem allgemeinen Ergebnis, dass die Geschwindigkeit der Verwandlung einer ganzen Reihe organischer Verbindungen sich nach bestimmten, gleichartigen Regeln verändert, welche von der Struktur und nicht von dem Charakter der vor sich gehenden Reaktion abhängig ist. Wie N. Menschutkin beweist, steht sogar das Verhältnis der physikalischen Eigenschaften, wie z. B. das der Siedepunkte, unter dem gleichen Einfluss der Struktur.

Dagegen meint Gerhardt, dass „ein und derselbe Körper seine Aktivität vollständig verändern kann, je nach den Verhältnissen, in welchen er sich verbindet und der Art der Körper, mit welchen er sich verbindet".

A. Michael[1]) hält die Abhängigkeit zwischen der Alkoholstruktur und deren Aktivität für nicht bewiesen und glaubt, dass diese scheinbare Abhängigkeit auf andere Art erklärt werden kann. Nämlich die Alkohole sowie die Essigsäure, welche N. Menschutkin zu seinen

[1]) Berl. Ber. 42, 3157 (1909).

Arbeiten gebrauchte, sind assoziierte Flüssigkeiten, während die sich bildenden Ester monomolekular sind. Daraus folgt, dass dem Prozess der Esterbildung die Spaltung der assoziierten Moleküle vorangehen muss. Eben diese Erscheinung kann Einfluss haben auf die Geschwindigkeit der Esterbildung.

A. Michael illustriert seine Sätze durch eine Reihe sehr anschaulicher Experimente mit Trichloressigsäure und verschiedenen Alkoholen bei 25°.

Am interessantesten sind die Experimente, welche die Geschwindigkeiten der Esterbildung bei primären, sekundären und tertiären Alkoholen behandeln. Im Gegensatz zu N. Menschutkins Regel erhält A. Michael kein ununterbrochenes Fallen der Geschwindigkeit, sondern nur ein Fallen vom primären zum sekundären und ein geringes Steigen zum tertiären. Der tertiäre Alkohol entwickelt scheinbar eine grössere Aktivität, als der sekundäre.

Die genaue Arbeit von A. Michael enthält aber unserer Meinung nach manches Unklare. Der Hauptpunkt von A. Michaels Entgegnungen ist der Einfluss der Assoziationserscheinung, welche von N. Menschutkin nicht in Betracht gezogen war. Doch auch der experimentale Teil von A. Michaels Arbeit schliesst den Einfluss dieses Faktors nicht aus.

A. Michael wandte bei seinen Versuchen keinerlei Lösemittel an, sondern setzte einen Überschuss des Alkohols zu, dessen Geschwindigkeit der Esterbildung bestimmt werden sollte. Das bedeutet, dass er eigentlich anstatt eines viele Lösemittel hatte, für jeden Alkohol ein anderes. Es ist aber durch die Arbeiten von N. Menschutkin und einer ganzen Reihe Forscher, wie Carrara, Buchböck, Euler, Dimroth, Halban u. a. festgestellt worden, welch ausserordentlich grossen Einfluss die Lösemittel auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen haben.

Wenn wir zu dem allen noch die niedrigere Temperatur der Versuche (bei A. Michael — 25°) und die Nichtanwendung von Lösungsmitteln, wodurch entschieden die Assoziationserscheinungen verstärkt werden, in Betracht ziehen, so sind die Angaben von A. Michael nicht passend zu vergleichen.

Diese Widersprüche in den Angaben von N. Menschutkin und A. Michael, die bemerkten Unvollkommenheiten der Versuche und die übereinstimmenden Behauptungen von A. Villiers[1]), A. Butle-

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. V, **21**, 72 (1880).

roff[1]), D. Konowaloff[2]) u. a., dass bei Bildung von Halogenhydrinen die tertiären Alkohole die grösste Aktivität entwickeln, zwingen uns zu der Annahme, dass die Frage, welchen Einfluss der Charakter des Alkoholradikals auf die Geschwindigkeit der Esterbildung ausübt, bis jetzt offen steht.

In letzter Zeit hat einer von uns[3]) in seinen Abhandlungen über das periodische Gesetz die Vermutung ausgesprochen, dass bei Anhäufung oder Annäherung gleichartiger Gruppen in dem Molekül sich der Charakter ihres Einflusses periodisch verändert. Wenn z. B. die Einführung irgendeiner Gruppe in die gegebene Verbindung saure Eigenschaften hervorruft, so verändert die Anhäufung einiger solcher Gruppen oft diese Eigenschaften, indem sie dieselben in basische verwandelt. Die Bruchstelle des Kurvenabschnittes bildet der Punkt, wo die ursprünglichen Eigenschaften abgeschwächt sind und die entgegengesetzten noch nicht deutlich hervortreten[4]).

Von anderem Standpunkte aus kann man annehmen, dass im allgemeinen die Aktivität der tertiären Alkohole überhaupt gross sein müsste. Doch können in vielen Fällen dem Auftreten dieser „theoretischen" Aktivität verschiedene Gründe entgegenwirken: der hemmende Einfluss einiger Radikale um ein und dasselbe Kohlenstoffatom, die Natur der Säure und ausserdem selbstverständlich der Assoziationsgrad des Alkohols und der Säure spielen dabei keine geringe Rolle. Wenn nun der experimentale Teil so zusammengestellt wäre, dass der Einfluss des letzten Faktors nach Möglichkeit abgeschwächt wäre, so würde der Einfluss der drei ersten deutlicher hervortreten.

„Die allgemeine Geschwindigkeitswirkung" würde dann durch die Resultierende dreier Komponenten: der Aktivität des Alkohols, der Aktivität der Säure und jenem chemischen oder mechanischen Widerstand, welcher durch Anhäufung der Radikale um ein Kohlenstoffatom hervorgerufen wird, zum Ausdruck gebracht werden.

Dieser Widerstand muss besonders fühlbar sein im Falle der Esterbildung durch Säuren geringer Aktivität; aus diesem Grunde erhielt N. Menschutkin ein Fallen der Konstante für die tertiären Alkohole

---

[1]) Ann. d. Chemie **144**, 1 (1867).

[2]) D. Konowaloff, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **20**, 586 (1888).

[3]) P. Petrenko-Kritschenko, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**, 447.

[4]) Analoge periodische Verhältnisse kann man aus den von Wildermann und Mereschkoffsky für Haloidhydrine mitgeteilten Tatsachen erhalten: Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 661 und Lieb. Ann. **431**, 231.

und die Essigsäure; bedeutend geringeren Einfluss muss dieser Widerstand auf die Esterbildung durch Säuren mittlerer Aktivität haben, weshalb A. Michael ein Steigen der Konstante für tertiäre Alkohole und Trichloressigsäure erhielt; und endlich muss dieser Widerstand einen geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Esterbildung durch starke Säuren haben, daher haben verschiedene Forscher auf die grosse Neigung der tertiären Alkohole zur Bildung von Haloidhydrinen hingewiesen.

Als Untersuchungsobjekte wählten wir die Derivate des Karbinols, welche bei Substitution seiner Wasserstoffatome durch eine, zwei oder drei Methylgruppen entstanden sind, also folgende Alkohole: Äthylalkohol, Isopropylalkohol und Trimethylkarbinol.

Die Geschwindigkeit der Esterbildung wurde für diese Alkohole und drei Säuren: Essigsäure, Trichloressigsäure und Chlorwasserstoffsäure bestimmt.

Um hauptsächlich die Wirkung des Assoziationsfaktors abzuschwächen, beobachteten wir den Verlauf des Prozesses in Lösungsmitteln bei möglichst hoher Temperatur und geringer $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ norm. Konzentration. Als Lösemittel wählten wir Benzol, das zwar nur geringe „dissoziierende“ Kraft besitzt, jedoch keine tiefgreifenden Veränderungen im Laufe des Prozesses hervorruft. Die Reaktion wurde in zugeschmolzenen Glasröhren bei 100° geführt. Die Schwankungen der Temperatur überstiegen nicht 0·2°—0·3°. Ausscheidung gasartiger Zerfallprodukte haben wir bei unseren Versuchen nicht beobachtet. „Blinde“ Versuche mit Trichloressigsäure in Benzollösung ergaben bei dieser Temperatur keinerlei Zerfallerscheinungen. Die Konstanten sind nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen berechnet:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)A}.$$

Obgleich wir mit einem umkehrbaren Prozess zu tun haben, so ist in Benzollösung die Geschwindigkeit so gering, dass die entgegengesetzte Reaktion für die ersten Augenblicke keinen ernstlichen Einfluss ausüben kann.

Wir halten die angeführten Konstanten nicht für sehr genau[1]). Daran waren eine Reihe von Gründen hinderlich, hinweisen müssen wir auf die nicht immer günstigen Bedingungen der Versuche, ungenügende Materialmengen, schlechte und nicht gleichartige Be-

[1]) Die Angaben sind als Konstanten ausgedrückt, um eine grössere Anschaulichkeit zu erzielen.

schaffenheit des Glases, die Entglasungserscheinungen, geringe Lösbarkeit der HCl in Benzol und andere. Trotzdem finden wir, dass die angeführten Tatsachen für die qualitative Bestimmung der Verhältnisse, welche wir an verschiedenen Alkoholen und den genannten Säuren beobachtet haben, genügen können.

Tabelle 1 zeigt die Resultate der ausgeführten Messungen, wobei t die Zeit in Minuten bezeichnet, x die Prozente des gebildeten Esters, A die Konzentration in Mole im Liter, K die Konstante der Geschwindigkeit.

Tabelle 1.

1. Essigsäure, bei 100°.

Äthylalkohol $CH_3 . CH_2 . OH$			Dimethylkarbinol $(CH_3)_2CH . OH$			Trimethylkarbinol $(CH_3)_3COH$		
t	x	K	t	x	K	t	x	X
$A = 0.1196$			$A = 0.0597$			$A = 0.0483$		
30	1.40	0.00400	30	0.46	0.00258	15	0.14	0.00195
45	2.40	0.00454	90	1.15	0.00216	30	0.28	0.00195
60	2.65	0.00418				60	0.71	0.00246
$A = 0.1950$								
30	2.38	0.00434						
60	4.17	0.00372						
	Mittel:	0.00417		Mittel:	0.00237		Mittel:	0.00212

2. Trichloressigsäure, bei 100°.

Äthylalkohol $CH_3 . CH_2 . OH$			Dimethylkarbinol $(CH_3)_2CH . OH$			Trimethylkarbinol $(CH_3)_3COH$		
t	x	K	t	x	K	t	x	K
$A = 0.1037$			$A = 0.0952$			$A = 0.0635$		
30	6.84	0.0236	30	1.60	0.00568	30	1.20	0.00640
45	10.06	0.0239	90	4.71	0.00577	90	3.15	0.00567
60	13.48	0.0248						
60	14.17	0.0265						
90	21.35	0.0289						
	Mittel:	0.0255		Mittel:	0.00572		Mittel:	0.00603

Dimethylkarbinol $(CH_3)_2CHOH$			Trimethylkarbinol $(CH_3)_3COH$		
t	x	K	t	x	K
$A = 0.0848$			$A = 0.0640$		
30	1.80	0.00719	30	1.64	0.00870
60	3.60	0.00732	90	3.67	0.00661
90	4.97	0.00698	$A = 0.0604$		
			30	1.49	0.00816
	Mittel:	0.00716		Mittel:	0.00782

3. Chlorwasserstoff, bei 100°.

Äthylalkohol $CH_3 . CH_2 . OH$			Dimethylkarbinol $(CH_3)_2CHOH$			Trimethylkarbinol $(CH_3)_3COH$		
t	x	K	t	x	K	t	x	K
A = 0·0707			A = 0·0510			A = 0·0592		
30	7·20	0·0365	15	2·63	0·0353	15	15·89	0·212
60	12·36	0·0340	30	7·89	0·0560	30	20·52	0·135
A = 0·2000			A = 0·045			A = 0·041		
30	17·00	0·0341	60	12·27	0·0518	60	52·82	0·455
30	17·91	0·0365						
90	38·15	0·0343						
	Mittel:	0·0348		Mittel:	0·0477		Mittel:	0·267

Wenn wir die gewonnenen Resultate in eine Tabelle zusammenstellen, so werden die mittleren Grössen der Konstanten in folgenden Zahlen Ausdruck finden.

Tabelle 2.

Alkohole	CH_3COOH	CCl_3COOH	HCl
Äthylalkohol . .	0·00417	0·02550	0·0348
Dimethylkarbinol .	0·00237	0·00644	0·0477
Trimethylkarbinol	0·00212	0·00692	0·2670

Vor allem erweist sich die Geschwindigkeit der Esterbildung der Essigsäure in Benzollösung als ausserordentlich gering, was gut mit der schwachen Aktivität in Wasser, Alkohol und anderen Lösungsmitteln übereinstimmt.

Das zweite Ergebnis ist, dass die Geschwindigkeiten der Esterbildung mit Essigsäure in Benzollösung für die sekundären und tertiären Alkohole einander sehr nahe sind, im Gegensatz zu den Angaben von N. Menschutkin, welcher feststellte, dass für die tertiären Alkohole diese Geschwindigkeit verschwindend klein sei. Die Schwankungen der Konstante, entstanden aus oben genannten Gründen, geben nicht die Möglichkeit, uns ein klares Bild der Verhältnisse zwischen den Geschwindigkeiten der Esterbildung bei sekundären und tertiären Alkoholen zu machen. Doch die weiter angeführten Tatsachen über aromatische Alkohole, auch unveröffentlichtes Material unseres Laboratoriums, welches in nächster Zeit veröffentlicht werden wird, erlauben uns anzunehmen, dass übereinstimmend mit den Angaben von N. Menschutkin die Geschwindigkeit der Esterbildung be

Essigsäure und tertiären Alkoholen geringer sein wird, als die Geschwindigkeit bei den entsprechenden sekundären[1]).

Drittens können wir bei Durchsicht der gewonnenen Resultate folgern, dass im Falle von Trichloressigsäure die Konstante der Geschwindigkeit der Esterbildung bei tertiären Alkoholen etwas grösser sein wird, als die des sekundären, was wiederum gut mit den von A. Michael gemachten Angaben übereinstimmt. Jedenfalls unterscheidet sich dieselbe nur wenig von der Geschwindigkeit der sekundären. Und endlich im Falle von Chlorwasserstoff ist die Konstante der Geschwindigkeit der Esterbildung für die tertiären Alkohole vielmals grösser, als die für die sekundären.

Somit können wir annehmen, das die Verhältnisse zwischen den Konstanten der Geschwindigkeiten der Esterbildung bei primären, sekundären und tertiären Alkoholen keineswegs unter allen Umständen beständig bleiben, sondern sich je nach den Bedingungen verändern. Diesen Umstand ersehen wir besonders klar aus Tabelle 3, wo die Konstante der Geschwindigkeit der Esterbildung für Äthylalkohol in allen Fällen gleich 100 angenommen ist.

Tabelle 3.

Alkohole	CH_3COOH	CCl_3COOH	HCl
Äthylalkohol . .	100	100	100
Dimethylkarbinol .	56·8	25·7	137
Trimethylkarbinol	50·8	27·1	767

Das heisst: dass im Falle von Essigsäure die grösste Geschwindigkeit der Esterbildung den primären Alkoholen zukommt, geringere den sekundären und noch etwas geringere den tertiären. Im Falle von Trichloressigsäure beobachten wir eine Periodizität, bedeutendes Fallen bei sekundären Alkoholen und ein geringes Steigen bei tertiären; im Falle von Chlorwasserstoff endlich verändern sich die Verhältnisse vollständig und die grösste Geschwindigkeit kommt dem tertiären Alkohol zu. Diese Veränderung der Verhältnisse tritt besonders klar hervor, wenn wir die Konstanten der Geschwindigkeit der Esterbildung dieser drei Alkohole im Falle von Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure miteinander vergleichen: d. h., wir erhalten einen typischen Fall von Umkehrung der Reaktionsgeschwindigkeit.

---

[1]) N. Menschutkin, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 19, 623 (1887).

Somit können wir für bewiesen halten, dass das Bild, welches uns N. Menschutkin und A. Michael über die Verhältnisse der Geschwindigkeiten der Esterbildung bei primären, sekundären und tertiären Alkoholen entwerfen, keineswegs unter allen Umständen beständig ist. Im Gegenteil verändert es sich stark, und wenn wir jeden anderen Einfluss ausschliessen, augenscheinlich nicht nur durch die Alkoholstruktur, sondern auch durch die „Aktivität" der Säure[1]).

Und nur, weil wir nicht in Widerspruch mit den ausgesprochenen Grundsätzen geraten wollen, enthalten wir uns der Behauptung, dass die tertiären Alkohole augenscheinlich die höchste „Aktivität" besitzen und diese Aktivität nicht immer hervortreten kann, infolge jenes Widerstandes, welcher durch die Anwesenheit dreier Radikale bei einem Kohlenstoffatom im Molekül bedingt wird.

Das Auftreten einer ungewöhnlichen Reaktionsfähigkeit der tertiären Alkohole in bezug auf Halogenwasserstoffsäuren, wie oben bereits erwähnt, lenkte die Aufmerksamkeit vieler Forscher auf sich, welche sich bemühten, dasselbe auf verschiedene Weise zu erklären[2]).

In der bereits angeführten Abhandlung ist A. Michael[3]) geneigt, diese Fähigkeit damit zu erklären, dass zuerst unter dem katalytischen Einfluss der Säure eine Dehydratation des tertiären Alkohols erfolgt und sich ein Kohlenwasserstoff bildet.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big> C{-}OH \longrightarrow H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C = CH_2;$$

die gebildete Verbindung reagiert leicht mit der Säure, indem sich die entsprechenden Haloidhydrine bilden:

[1]) Wir gebrauchen den Ausdruck „Aktivität", ohne ihm eine streng bestimmte Bedeutung zu geben. So z. B. ist HCl in wässeriger Lösung eine stark dissoziierte Säure, d. h. nach allgemein angenommenen Begriffen ist sie „aktiv". Nach den Angaben von J. Kablukoff [Zeitschr. f. phys. Chemie **4**, 429 (1889)] ist dieselbe HCl in Benzollösung jedoch sehr gering dissoziiert, d. h., sie müsste als wenig „aktiv" bezeichnet werden. Dabei weisen die angeführten Tatsachen über die Geschwindigkeiten der Esterbildung mit HCl; übereinstimmend mit anderen Autoren und ebenso mit den Beobachtungen Gombergs über die beinahe quantitative Ausbeute an Triphenylchlormethan, wenn man auf eine Benzollösung von Triphenylkarbinol mit HCl einwirkt, auf eine grosse Reaktionsfähigkeit in Benzollösung hin. Vielleicht lässt sich dieser Widerspruch so erklären, dass während der Esterbildung Wasser ausgeschieden wird, welches zur Erhöhung des Dissoziationsgrades beiträgt.

[2]) A. Butleroff, Lieb. Ann. **144**, 1 und 33 (1867).

[3]) Berl. Ber. **42**, 3157 (1909).

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>C = CH_2 + HX \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C{-}X.$$

Das heisst, dass der Bildung der Haloidhydrine diejenige des Kohlenwasserstoffes vorangeht. Damit erklärt sich die „Aktivität" des tertiären Alkohols.

Solche Auslegung dieser Reaktion gaben auch andere Autoren, unter ihnen auch Baeyer, obgleich auch ein entgegengesetzter Verlauf des Prozesses möglich ist, wenn man sich auf Tatsachen stützt, welche die Bedingungen der Dehydratation der Alkohole (De-Luigne, Pawlewsky, Bugajeff und A. Wolkoff)[1], sowie die Bedingungen des Zerfalls der Haloidhydrine (A. Butleroff und D. Konowaloff)[2] behandeln.

Im Gegensatz zu der Meinung A. Michaels und anderer kann man annehmen, dass übereinstimmend mit diesen Tatsachen der Bildung des Kohlenwasserstoffes die Bildung des Haloidhydrin vorangehen muss. Das heisst:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C{-}J \rightleftarrows HJ + \frac{CH_3}{CH_3}\!\!>C = CH_2.$$

Wir beschlossen die Richtigkeit der Erklärungen von A. Michaels Angaben durch unmittelbare Versuche zu kontrollieren, indem wir zu diesem Zwecke einen Alkohol wählten, bei welchem die Möglichkeit einer leichten Dehydratation ausgeschlossen wäre. Als Objekt diente uns Triphenylkarbinol:

$$(C_6H_5)_2>C<^{C_6H_5}_{OH}$$

Allerdings hat W. Dobrochotoff[3], welcher die Geschwindigkeit der Bildung des Essigesters dieses Alkohols beobachtete, auf die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen hingewiesen. Jedoch, wie die Anwesenheit der letzteren festgestellt wurde, teilt er nicht mit, und das macht seine Mitteilung zweifelhaft.

Indem wir als Objekt das Triphenylkarbinol wählten, hielten wir es für unumgänglich notwendig festzustellen, inwiefern das Bild der

[1] Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **21**, 327 (1889).

[2] A. Butleroff, Lieb. Ann. **144**, 11 (1867) und D. Konowaloff, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **18**, 346 (1886) und **20**, 586 (1888). Bei diesen Prozessen ist die Teilnahme von Oxoniumbasen nicht ausgeschlossen.

[3] Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **27**, 343 (1895).

Verhältnisse für die Fettreihe auch für die Reihe der aromatischen Verbindungen (dasselbe bleibt) passt. Deshalb wiederholten wir die früheren Versuche, doch nicht mit fetten, sondern mit drei aromatischen Derivaten des Karbinols: Benzylalkohol ($C_6H_5 . CH_2OH$), Benzhydrol [$(C_6H_5)_2CHOH$] und Triphenylkarbinol $(C_6H_5)_3COH$.

Tabelle 4.

1. Essigsäure, bei 100°.

Benzylalkohol $C_6H_5 . CH_2OH$			Benzhydrol $(C_6H_5)_2CHOH$			Triphenylkarbinol $(C_6H_5)_3COH$		
t	x	K	t	x	K	t	x	K
$A = 0{\cdot}0801$			$A = 0{\cdot}0805$			$A = 0{\cdot}0973$		
50	1·17	0·00244	30	0·34	0·00141	30	0·10	0·00034
						60	0·25	0·00040
						90	0·40	0·00045
	Mittel:	0·00244		Mittel:	0·00141		Mittel:	0·00040

2. Trichloressigsäure, bei 100°.

Benzylalkohol $C_6H_5 . CH_2 . OH$			Benzhydrol $(C_6H_5)_2CHOH$			Triphenylkarbinol $(C_6H_5)_3OOH$		
t	x	K	t	x	K	t	x	K
$A = 1204$			$A = 0{\cdot}049$			$A = 0{\cdot}0968$		
60	6·26	0·00840	60	3·52	0·00124	60	1·11	0·00191
90	7·96	0·00798	90	5·59	0·00131	90	1·77	0·00205
120	10·45	0·00807				$A = 0{\cdot}0493$		
						45	0·43	0·00197
	Mittel:	0·00815		Mittel:	0·00127		Mittel:	0·00195

3. Chlorwasserstoff, bei 100°.

Benzylalkohol $C_6H_5 . CH_2OH$			Benzhydrol $(C_6H_5)_2CHOH$			Triphenylkarbinol $(C_6H_5)_3COH$		
t	x	K	t	x	K	t	x	K
$A = 0{\cdot}071$			$A = 0{\cdot}045$			$A = 0{\cdot}0432$		
30	4·76	0·0234	30	50·00	0·740	5	36·30	2·590
45	10·47	0·0366	60	57·57	0·502	10	52·10	2·136
60	18·09	0·0518	$A = 0{\cdot}031$			15	67·05	3·125
			60	51·76	0·576	20	73·00	3·125
						25	78·20	3·264
	Mittel:	0·0372		Mittel:	0·606		Mittel:	2·848

Die Mittelwerte der Konstanten, welche für die betreffende Reihenfolge der Alkohole erhalten sind, werden in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5.

Alkohole	CH_3COOH	CCl_3COOH	HCl
Benzylalkohol . .	0·00244	0·00815	0·0372
Benzhydrol . . .	0·00141	0·00127	0·6060
Triphenylkarbinol .	0·00040	0·00197	2·8480

1. Zu allererst weisen die Konstanten der Geschwindigkeiten der Esterbildung bei den untersuchten Alkoholen, als allgemeines Merkmal, auf Verminderung der Aktivität dieser Alkohole in bezug auf Essigsäure hin, was in bedeutend geringeren Grössen der Konstanten im Vergleich mit der Fettreihe Ausdruck findet. Diese Beobachtung stimmt gut mit den Angaben von N. Menschutkin überein.

2. Das Bild behält denselben Charakter wie in der Fettreihe. Das kann man deutlich sehen, wenn wir wieder die Konstante der Geschwindigkeit des Benzylalkohols gleich 100 annehmen, und die Konstanten der anderen Alkohole durch entsprechende relative Zahlen ausdrücken.

Tabelle 6.

Alkohole	CH_3COOH	CCl_3COOH	HCl
Benzylalkohol . .	100	100	100
Benzhydrol . . .	58	15·9	1600
Triphenylkarbinol .	16·4	24·2	7656

3. Sowohl mit Trichloressigsäure wie mit Salzsäure entwickelt Triphenylkarbinol eine grössere Aktivität, als der sekundäre Alkohol. Da dabei die Möglichkeit der Bildung einer ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung durch Dehydratation ausgeschlossen ist, so müssen wir die Meinung A. Michaels, dass die Reaktionsfähigkeit der tertiären Alkohole mit Halogenwasserstoffsäuren sich durch vorhergehende Bildung einer ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung erklärt, als nicht genügend begründet betrachten.

4. Dessen ungeachtet, dass die vorausgehende Bildung einer ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung unmöglich ist, und trotz des stark hemmenden Einflusses der Phenylgruppen erscheint die Aktivität

des Triphenylkarbinols in bezug auf Salzsäure grösser als die Aktivität des Trimethylkarbinols[1]).

Tschitschibabin[2]) nimmt an, dass im Vergleich mit primären und sekundären Alkoholen das Sauerstoffatom des tertiären Alkohols am wenigsten gesättigt ist, während der Wasserstoff gesättigt ist, und glaubt, dass das der Grund sei zu der grossen Reaktionsfähigkeit des Hydroxyls der tertiären Alkohole im Gegensatz zum Wasserstoff, welcher am wenigsten beweglich sein muss. Der Meinung A. Ttschitschibabins nach wäre das der Grund der Fähigkeit tertiärer Alkohole ihre Hydroxyle leicht durch ein Haloidatom zu ersetzen unter Bildung von Haloidhydrinen und der Schwierigkeit seinen Wasserstoff durch Metalle mit Bildung von Alkoholaten und durch Säureradikale mit Esterbildung zu ersetzen.

Folglich liegt alles an der grossen Beweglichkeit des Hydroxyls der tertiären Alkohole, bedingt durch die Ungesättigtheit des Sauerstoffatoms. Ohne die Besonderheiten des Hydroxyls der tertiären Alkohole abzustreiten, glauben wir, dass dieselben nicht durch die Ungesättigtheit des Sauerstoffatoms, sondern eher durch einen besonderen spezifischen Einfluss, welchen der tertiäre Kohlenstoff komplex auf ihn ausübt, zu erklären sind.

Dass das der Fall ist, sehen wir z. B. aus der gut festgestellten Tatsache der ausserordentlich leichten Isomerisation der primären und sekundären Haloidhydrine, welche ein tertiäres Radikal enthalten, in tertiäre. So verwandelt sich z. B. das primäre Haloidhydrin (das tertiäre Butylkarbinol) leicht in das isomere Haloidhydrin des tertiären Amylalkohols[3]).

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C-CH_2X \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CX-CH_2-CH_3$$

Hier haben wir kein Hydroxyl, das durch ein Haloid ersetzt werden könnte, und trotzdem strebt das letztere seinen Platz am tertiären Kohlenstoffkomplex einzunehmen. Wir erhalten nicht den Eindruck einer leichten Beweglichkeit des Hydroxyls, sondern den einer besonderen Affinität des tertiären Radikals zum Haloidatom.

Diese Tatsache, zugleich mit der ausserordentlichen Geschwindigkeit der Reaktion zwischen den tertiären Alkoholen und Halogen-

[1]) Das stimmt mit den oben erwähnten Beobachtungen von Gomberg überein [Berl. Ber. **35**, 2401 (1902)].

[2]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**, 1727 (1911).

[3]) Tissier, Ann. Chim. Phys. [6], **29**, 359 (1893).

wasserstoffsäuren, und ebenso die erstaunlich grosse Neigung der tertiären Haloidhydrine zur Hydrolyse, gleich Salzen sehr schwacher Basen, gestatten uns von besonderen Eigenschaften des tertiären Radikals zu sprechen.

Die Anhäufung gleicher Gruppen um ein und dasselbe Atom verändert wesentlich seine Eigenschaften. In den Abhandlungen eines von uns, über das periodische Gesetz[1]), werden genügend Beispiele angeführt, um diesen Grundsatz zu beleuchten. Wenn die Eigenschaften der vertretenden Gruppen spezifisch genug sind, z. B. sauer, so kann deren Anhäufung die Eigenschaften des erhaltenen Komplexes in die entgegengesetzten verändern, das heisst in basische. Von diesem Standpunkte aus kann man die grössere Reaktionsfähigkeit des Triphenylkarbinols erklären, denn das Radikal Phenyl hat einen schwach negativen Charakter. Die Tatsache des Bestehens von Jodoniumbasen, welche bekanntlich von V. Meyer entdeckt wurden, bestätigt das.

Zu A. Butleroffs Meinung, welche von N. Menschutkin unterstützt wird, von den schwach ausgedrückten sauren Eigenschaften der tertiären Alkohole, wagen wir eine Hypothese über basische Eigenschaften hinzuzufügen.

Vorliegende Beobachtungen sind selbstverständlich noch lange nicht abgeschlossen, und alle gewonnenen Resultate beziehen sich auf die Reaktionen in Benzollösung.

Zusammenfassung.

Der von N. Menschutkin in Vorschlag gebrachte und in vielen Lehrbüchern angenommene Grundsatz, dass die Geschwindigkeit der Esterbildung am grössten sei für primäre Alkohole, geringer für die sekundären und minimal für die tertiären, ist nicht ganz richtig.

Er gilt nur für die Esterbildung der Alkohole durch schwache Säuren.

Die allgemeine Regel für alle chemischen Prozesse, das Gebiet der Esterbildung mit inbegriffen, kann durch folgende Behauptung zum Ausdruck gebracht werden: die Verhältnisse werden nicht durch die Eigenschaften eines einzelnen Komponenten, sondern durch die Eigenschaften aller am chemischen Prozess beteiligten Komponenten bestimmt. Der Meinung Ostwald's und anderer entgegen ist die Affinität keine beständig unveränderliche Grösse.

---

[1]) P. Petrenko-Kritschenko, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**, 447; Wissenschaft und Technik **2**, Odessa 1923.

Dieser Regel entsprechend hat die Prüfung der Esterbildung durch stärkere Säuren zur Feststellung neuer Verhältnisse geführt.

Die Versuche haben bewiesen, dass bei der Esterbildung durch mittelstarke Säuren (CCl_3COOH) eine Periodizität beobachtet wird: Verminderung der Geschwindigkeit beim Übergang von primären zu sekundären Alkoholen wechselt ab mit erhöhter Geschwindigkeit beim Übergange von den letzteren zu den tertiären.

Was die starke *HCl* anbetrifft, so sind für dieselbe die Verhältnisse der Esterbildung den allgemein angenommenen entgegengesetzt, am schnellsten reagieren die tertiären Alkohole, langsamer die sekundären und am wenigsten aktiv sind die primären Alkohole.

Alle diese Verhältnisse sind unabhängig von den Eigenschaften der mit dem Karbinolkohlenstoffatom verbundenen Radikale, da sie wie in der Fettreihe, so auch in der Reihe der aromatischen Verbindungen beobachtet werden.

Odessa, Chemisches Technikum.
17. Oktober 1924.

Zersetzungsspannung einiger nichtwässerigen Lösungen.

Von

Wladimir Finkelstein.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 12. 24.)

§ 1. Frühere Messungen.

Zahlreiche Messungen der Zersetzungsspannung von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungen haben zu verschiedener Zeit H. E. Patten und W. R. Mott durchgeführt. Diese Verfasser bestimmten die Zersetzungsspannungen der Lösungen: von *LiCl* in Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl- und Allylalkohol, sowie auch in Phenol, Glycerin[1]), Pyridin und Aceton[2]); von $ZnCl_2$ in Aceton[3]), von $AlBr_3$ in Äthylbromid[4]), von $AsCl_3$ und von einer Reihe Halogenverbindungen in Aceton[5]). Pontoni und Hölzl[6]) wiederholten die Untersuchungen von Patten in Pyridin, sie untersuchten auch die Lösungen von $LiNO_3$ in Pyridin. In Pyridin als Lösungsmittel bestimmten auch die Zersetzungsspannung: Müller und Hölzl[7]) von $MgBr_2$, Müller und Knaus[8]) von $Ca(NO_3)_2$, Müller und Konetschnigg[9]) von *CuJ* und $FeBr_3$, Müller

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **8**, 153 (1904).
[2]) Journ. Phys. Chem. **12**, 49 (1908).
[3]) Journ. Phys. Chem. **8**, 482 (1904).
[4]) Journ. Phys. Chem. **8**, 548 (1904).
[5]) Chem. News **100**, 319 (1909).
[6]) R. Müller, Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen, Stuttgart 1923, S. 101.
[7]) R. Müller, Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen, Stuttgart 1923, S. 104.
[8]) R. Müller, Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen, Stuttgart 1923, S. 108.
[9]) R. Müller, Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen, Stuttgart 1923, S. 111 und 115.

und Duscheck[1]) von $AgNO_3$. Carrara[2]) bestimmte die Zersetzungsspannung der Lösungen von *Na*-Alkoholat in Äthylalkohol.

Im hiesigen Laboratorium hat W. Isbekow[3]) die Zersetzungsspannungen der Lösungen von $BiBr_3$, $SbBr_3$, $ZnBr_2$, $CdBr_2$, $AgBr$, $NaBr$ und KBr in $AlBr_3$ als Lösungsmittel bestimmt. Treadwell und Stern[4]) bestimmten die Zersetzungsspannung des Systems $AlBr_3 . KBr$.

§ 2. Die Arbeitsweise.

Es wurden zum Teil die besten Präparate von Kahlbaum angewandt, zum Teil stammten die Präparate aus dem hiesigen Laboratorium. Sämtliche Präparate wurden von mir gereinigt, wobei stets die Vorschriften berücksichtigt wurden, die von den Verfassern bei Gelegenheit der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten beschrieben wurden.

Die Reinheit der Präparate wurde kontrolliert durch Messung des Siedepunkts resp. des Schmelzpunkts und in manchen Fällen auch durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Sämtliche Präparate wurden in zugeschmolzenen Probierröhren aufbewahrt.

Bei den Messungen der Zersetzungsspannung benutzte ich die Methode, wie sie R. Lorenz[5]) beschrieben hat. Das Schema meiner Messvorrichtung ist in Fig. 1 gegeben. Es bezeichnen: Z das Untersuchungsgefäss mit der Lösung; P einen Schieberrheostat; Ak eine Akkumulatorenbatterie; G Galvanometer von der Firma Siemens & Halske (das gewöhnlich für Temperaturmessungen mit Thermoelement gebraucht wird, mit dem Widerstande 425 Ohm, ein Teil der Skala entsprach $2{\cdot}35 \cdot 10^{-7}$ Amp.), R einen Stöpselrheostat, der den Wert jedes Skalenteiles beliebig zu ändern erlaubte; v ein Voltmeter, dessen Genauigkeitsgrenze 0·02 Volt war; k_1, k_2, k_3 Stromschalter.

Als Elektroden im Untersuchungsgefäss (Fig. 2) dienten polierte quadratförmige Platinbleche (8×8 mm), die vertikal in einer Entfernung von 9 mm voneinander befestigt waren. Die Kapazität des Ge-

---

[1]) R. Müller, Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen, Stuttgart 1923, S. 113.

[2]) P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, Leipzig 1924, S. 317.

[3]) Vorgetragen in der 7. Sitzung des Forschungskatheders für Chemie am Polytechn. Inst. zu Kiew am 15. April 1923.

[4]) Chem Zentralbl. **1924**, II, 1159.

[5]) Elektrochemisches Praktikum, Göttingen 1901, S. 196. Siehe auch Patten und Mott, Journ. Phys. Chem. **8**, 155, 1904 und Ostwald-Luther, Phys.-Chem. Messungen, Leipzig 1910, S. 455.

fässes war $c = 0{\cdot}49481$. Es war mit einem gut eingeschliffenen Stopfen geschlossen, der mit einer engen Gummikappe überzogen war. Bei solcher Arbeitsweise erreichte ich konstante Werte der elektrischen Leitfähigkeit der hygroskopischen Lösungen.

Das Untersuchungsgefäss wurde jedesmal sorgfältig gereinigt und bei 180° getrocknet.

Die Lösungen wurden im Untersuchungsgefäss selbst bereitet.

In den Fällen, wo in der Literatur keine Zahlen für die elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen zu finden waren, wurden einzelne Messungen in demselben Gefäss ausgeführt.

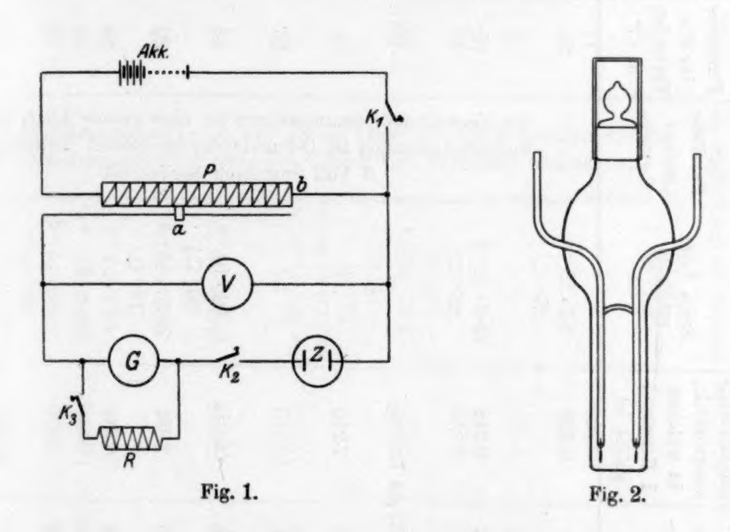


Fig. 1. Fig. 2.

Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt: mittels des Rheostaten *P* wurde allmählich die Elektrodenspannung des Untersuchungsgefässes gesteigert; die den einzelnen beobachteten Spannungswerten entsprechenden Werte der Stromstärke wurden am Galvanometer abgelesen. Die Stromeinschaltung geschah nur für kurze Zeit, die nötig war, um die Ablesungen an den Messinstrumenten durchzuführen. Nach jeder Beobachtung wurde das Gefäss geschüttelt zwecks guter Durchmischung. Die Temperatur des Bades wurde bis auf $\pm 0{\cdot}5°$ konstant gehalten.

Die beobachteten Werte wurden in ein Koordinatensystem eingetragen, und der Zersetzungspunkt graphisch bestimmt. Die Versuchsfehler schwankten in den Grenzen $\pm 0{\cdot}02$ Volt.

§ 3. Leitende Lösungen, für die die Zersetzungsspannungskurve eine Gerade ist. Tabelle 1.

	Elektrolyt	Lösungsmittel	% des Elektrolyts	v Liter des Lösungsmittels, in welchen 1 Grammol gelöst ist	Spez. Leitfähigkeit	Resultate meiner Versuche	Temperatur des Versuches in C.°	Forscher, der die Leitfähigkeit gemessen hat[1])
1	JCl_3	Brom	19·35	0·308	$8{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$ (25° C.)	Die Zersetzungsspannungskurve ist eine gerade Linie, die das Koordinatensystem im 0-Punkte durchschneidet (zwischen 0 bis 9 Volt Spannung beobachtet)	25	W. Plotnikow u. Rokotjan, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 723 (1915).
2	JCl_3	Brom	23·42	0·243	$35{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$ (25° C.)		25	W. Plotnikow u. Rokotjan, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 723 (1915).
3	JCl_3	SO_2 (flüssig)	gesättigte Lösung		—		— 9·5	P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 418 (1903).
4	JCl_3	$AsCl_3$	14·45	7·210	—		25	P. Walden, Zeitschr f. physik. Chemie **43**, 420 (1903).
5	JCl_3	$C_6H_5NO_2$	1·41	13·210	—		26	Bruner und Galecki, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 527 (1913).
6	JCl_3	$CHCl_2COOH$	0·31	56·010	$0{\cdot}604 \cdot 10^{-6}$ (25° C.)		25	
7	JCl_3	CH_3COOH	10·09	1·981	$79{\cdot}32 \cdot 10^{-6}$ (18° C.)		20	Diplomarbeit im hiesigen Laboratorium von B. Bruns ausgeführt.
8	JCl_3	CH_3COOH	19·09	0·942	$64{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$		20	
9	JCl_3	CH_3COOH	33·28	0·446	$956{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$		20	
10	JBr	Brom	26·10	0·210	$1{\cdot}565 \cdot 10^{-6}$ (25° C.)		24	W. Plotnikow u. Rokotjan, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 365 (1913).
11	JBr[2])	SO_2 (flüssig)	0·69	20·327	—		— 12·5	P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 418 (1903).
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		26	P. Walden, Zeitschr. f. physik. Che-
14	JBr	CH_3COOH	14·83	1·134	$1{\cdot}59 \cdot 10^{-5}$ (25° C.)	Zersetzungs[illegible] im 0-Punkt[illegible]	27	
15	PBr_5	Brom	16·96	0·673	$3{\cdot}81 \cdot 10^{-2}$ (18° C.)		23·5	W. Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 230 (1904).
16	PBr_5	SO_2 (flüssig)	2·28					

14	JBr	CH_3COOH	14·83	1·134	1·59 · 10 − 5 (25° C.)	Zersetzungsspannungskurve ist eine gerade Linie, die das Koordinatensystem im 0-Punkte durchschneidet (zwischen 0 bis 9 Volt Spannung beobachtet)	27	
15	PBr_5	Brom	16·96	0·673	3·81 · 10 − 2 (18° C.)		23·5	W. Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 230 (1904).
16	PBr_5	SO_2 (flüssig)	2·28 gesättigte Lösung	—	—		— 10	P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 435 (1903).
17	PBr_5	$AsCl_3$	0·36	54·75	—		25	P. Walden, Zeitschr. f. physik Chemie **43**, 436 (1903).
18	PBr_5	$C_6H_5NO_2$	5·00	6·79	3·33 · 10 − 5 (25° C.)		26	
19	$POCl_3$	Brom	18·00	0·223	3·659 · 10 − 4		12	P. Fischer, „Naukowi Sapiski" (Berichte) der Forschungskatheder zu Kiew, **1924**.
20	$(C_2H_5)_2OBr_3$ 98·35 % Äther und 1·65 % Brom	$(C_2H_5)_2O$	2·18	19·754	für 97·7 % Äther und 2·3 % Brom 13 · 10 − 4 (18° C.)		10	W. Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 504 (1906).
21	$(C_2H_5)_2OBr_3$	Brom	30·99	0·222	3·21 · 10 − 4 (18° C.)		15	W. Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 504 (1906).
22	$(C_2H_5)_2OBr_3$[3]	$CHCl_3$	8·56	2·259	—		15	W. Plotnikow, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 212 (1913).
23	CH_3CONH_2	Brom	3·82	0·474	—		0	A. Iwanow. [Siehe meine Arbeit Zeitschr. f. physik. Chemie **105** 10 (1923)].
24	$C_6H_5CONH_2$	Brom	1·23	2·372	—		11	Von A. Iwanow gefunden, von mir teilweise schon untersucht.
25	$SbBr_3$	Brom	17·9	0·527	∼ 2·4 · 10 − 6 (18° C.)		9	W. Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 228 (1904).

[1]) Wo die Namen der Beobachter nicht angeführt sind, wurden die Messungen der Leitfähigkeit von mir ausgeführt.

[2]) Für den Versuch 11 war JBr ein Präparat von Kahlbaum, in anderen Fällen nahm ich äquivalente Mengen von Brom und Jod.

[3]) Das Äthertribromid wurde durch Mischen von äquivalenten Mengen von Brom und Äther im Gefäss bei 5 bis 6° C. bereitet.

Als Beispiel sei in folgendem eine Beobachtungstabelle (Tabelle 2) und ihre graphische Darstellung angeführt (Fig. 3).

Tabelle 2. Beobachtungstabelle für die Lösung von JCl_3 in Brom. 19·35 % JCl_3. $t = 23·5°$ C.

Volt	Am Galvanometer abgelesen	Widerstand R Ω	10^{-7} Amp.	Volt	Am Galvanometer abgelesen	Widerstand R Ω	10^{-7} Amp.
0·02	1·8	∞[1]	4·2	0·80	54·0	∞	126·9
0·04	3·0	∞	7·1	0·90	60·5	∞	142·0
0·08	5·5	∞	12·9	1·00	67·0	∞	157·5
0·16	11·0	∞	25·8	1·10	73·8	∞	173·5
0·24	16·0	∞	37·6	1·20	80·0	∞	188·0
0·32	21·9	∞	51·5	1·30	87·2	∞	204·7
0·40	27·0	∞	63·4	1·40	94·0	∞	220·8
0·50	33·6	∞	79·0	1·50	100·8	∞	236·4
0·60	40·0	∞	94·0	1·60	107·6	∞	252·2
0·70	47·0	∞	110·0	1·70	114·4	∞	268·5

Volt	Am Galvanometer abgelesen	Widerstand R Ω	10^{-7} Amp.	Volt	Am Galvanometer abgelesen	Widerstand R Ω	10^{-7} Amp.
1·80	120·8	∞	285·5	4·50	57·3	100	708
2·00	134·9	∞	316·5	5·00	63·9	100	788
2·20	147·3	∞	346·0	5·50	70·6	100	872
2·40	160·9	∞	377·8	6·00	76·2	100	940
2·60	174·0	∞	409	6·50	83·5	100	1030
2·60	33·4	100	410	7·00	89·8	100	1108
2·80	36·1	100	444	7·50	95·1	100	1174
3·00	38·8	100	478	8·00	101·9	100	1257
3·50	45·0	100	555	9·00	114·6	100	1413
4·00	51·0	100	628	9·50	120·8	100	1490

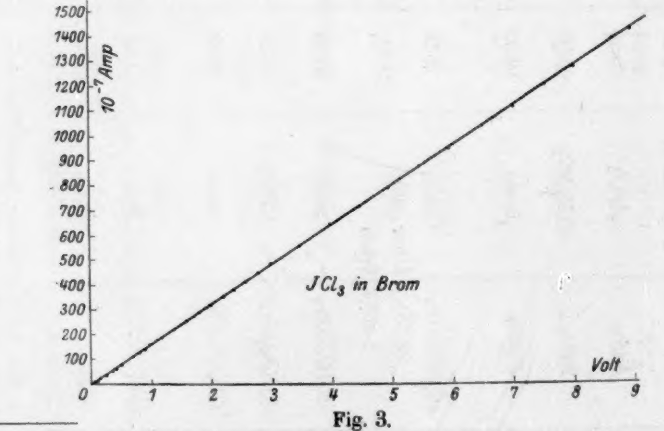


Fig. 3.

[1]) ∞ zeigt, dass der Widerstand R ausgeschaltet ist.

§ 4. Leitende Lösungen, für die ein Zersetzungspunkt aufzufinden war.

Die Elemente *As*, *Sb* und *Bi* wurden mittels Elektrolyse aus den Lösungen ihrer Halogenverbindungen schon früher von mehreren Forschern erhalten. So haben Patten und Mott[1]) *As*, *Sb* und *Bi* während der Elektrolyse der Lösungen von Chlorverbindungen in Aceton erhalten. Kahlenberg[2]) elektrolysierte die Lösungen von $BiCl_3$ und $SbCl_3$ in Methylalkohol. W. Plotnikow[3]) hat *As* aus der Lösung von $AsBr_3$ in Äthyläther mittels Elektrolyse gewonnen. Isbekow und Plotnikow[4]) haben bei der Elektrolyse der Lösung von $SbBr_3$ in $AlBr_3$ metallisches *Sb* an der Kathode erhalten.

Als Beispiel sei ein Versuch angeführt (Tabelle 3, siehe Fig. 10, S. 314).

Tabelle 3.

Beobachtungstabelle für die Lösung von $C_7H_8O_2 . 2\ CCl_3COOH$ in Benzol (40·10% des Elektrolyten). $t = 25°$ C.

Volt	Am Galvanometer abgelesen	Widerstand $R\Omega$	10^{-7} Amp.	Volt	Am Galvanometer abgelesen	Widerstand $R\Omega$	10^{-7} Amp.	Volt	Am Galvanometer abgelesen	Widerstand $R\Omega$	10^{-7} Amp.
0·02	0	∞	0	0·80	2·6	∞	6·1	1·90	159	100	1955
0·04	0	∞	0	0·85	3·5	∞	8·2	1·90	38·5	20	2005
0·06	0	∞	0	0·90	4·0	∞	9·4	2·00	48	20	2508
0·08	0	∞	0	0·95	5·1	∞	11·8	2·20	63	20	3290
0·10	0	∞	0	1·00	6·5	∞	15·3	2·40	80	20	4800
0·15	0	∞	0	1·10	13·0	∞	30·6	2·60	100	20	5230
0·20	0	∞	0	1·15	19·5	∞	45·8	2·80	127·5	20	6670
0·30	0·1	∞	0·2	1·20	28	∞	65·8	3·00	161·5	20	8440
0·35	0·1	∞	0·2	1·25	39·5	∞	92·7	3·00	8·5	1	8500
0·40	0·2	∞	0·5	1·30	56	∞	131·5	4·00	20	1	20000
0·45	0·5	∞	1·2	1·35	85	∞	199·5	5·00	31	1	31000
0·50	0·7	∞	1·6	1·40	112·5	∞	264	6·00	43	1	43000
0·55	0·9	∞	2·1	1·40	21·5	100	264	7·00	55	1	55000
0·60	1·0	∞	2·4	1·50	41	100	504	8·00	67	1	67000
0·65	1·2	∞	2·7	1·60	65·5	100	818	9·00	79	1	79000
0·70	1·5	∞	3·5	1·70	93	100	1143				
0·75	2·0	∞	4·7	1·80	130	100	1598				

1) Chem. News **100**, 320 (1909).

2) Journ. Phys. Chem. **4**, 349 (1900).

3) Ber. d. Kiew. Polyt. Inst. **1916**.

4) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**, 34 (1911).

Tabelle 4. Einige Halogenverbindungen der Elemen[...]er fünft[...]

	Elektrolyt	Lösungsmittel	% des Elektrolyts	*v* Liter des Lösu[...] mittels, in wel[...] 1 Grammol gelös[...]	[...]ersetzungs[...] [...]annung V[...]
1	$AsBr_3$	$(C_2H_5)_2O$	29·20	1·071	0·50
2	$AsBr_3$	SO_2 (flüssig)	1·03	20·769	0·50
3	$AsBr_3$	$C_6H_5NO_2$	10·78	2·168	0·50
4	$AsCl_3$	$C_6H_5NO_2$	50·95	0·015	0·78
5	$AsCl_3$	$C_6H_5NO_2$	7·01	1·995	0·78
6	$SbBr_3$	Brom	17·9	0·527	Die Zerset[...] kurve i[...]
7	$SbBr_3$ [1])	$C_6H_5NO_2$	4·82	5·906	0·63
8	$SbBr_3$ [1])	$CH_3COOC_2H_5$	2·61	14·94	0·65
9	$BiBr_3$ [1])	$C_6H_5NO_2$	2·17	16·872	0·60
10	PCl_3	$C_6H_5NO_2$	4·57	2·481	0·82

Tabelle 5. Die Komplexverbindungen [...]imethylp[...]

	Elektrolyt	Lösungsmittel	% des Elektrolyts	*v* Liter des Lösu[...] mittels, in wel[...] 1 Grammol gelö[...]	[...]ersetzungs- [...]annung Vol[...]
1	$C_7H_8O_2 . 2\,CCl_3COOH$ [3])	C_6H_6	40·10	0·766	1·30
2	$C_7H_8O_2 . 2\,CCl_3COOH$ [3])	$CHCl_3$	13·57	1·936	1·28
3	$C_7H_8O_2$	SO_2 (flüssig)	8·8	8·824	0·62
4	$C_7H_8O_2$	$AsCl_3$	3·92	1·377	0·64

[1]) Die Leitfähigkeit der Lösungen von $SbCl_3$ und $BiCl_3$ in denselben Lösungsmitte[...]lenberg, [...]
[2]) Diese Leitfähigkeit ist von mir gemessen. Sonst hat Kahlenberg, Journ. Phys. [...]9 (1899) die[...]
[3]) Im Gefäss aus äquivalenten Mengen von $C_7H_8O_2$ und CCl_3COOH (nach der [...]$O_2 . 2\,CCl_3$[...]

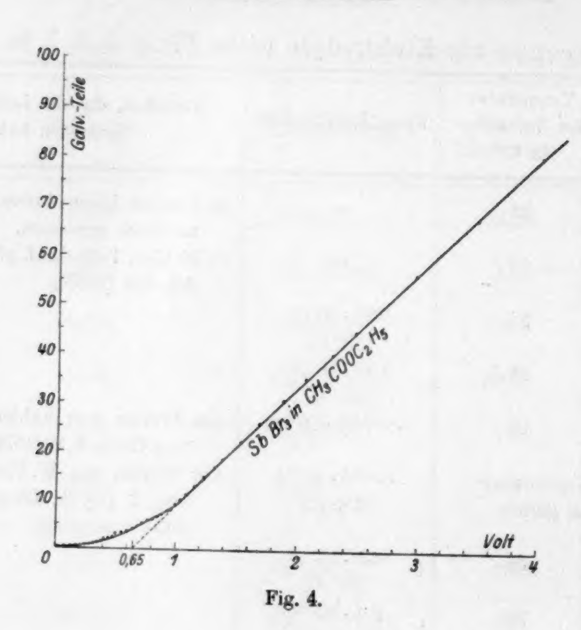
emen[…]er fünften Gruppe als Elektrolyte (siehe Fig. 4, 5, 6, 7, 8).

[…]s Lösu[…] […]n wel[…] […]ol gelös[…]	[…]ersetzungs- […]annung Volt	Temperatur des Versuches in C.°	Spez. Leitfähigkeit	Forscher, der die Leitfähigkeit gemessen hat
[…]071	0.50	25	—	Im hiesigen Laboratorium von M. Usanowitsch gemessen.
[…]769	0.50	−10	—	P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 435 (1903).
[…]168	0.50	21	$0.87 \cdot 10^{-5}$ (25° C.)	
[…]015	0.78	28.5	$1.29 \cdot 10^{-5}$ (25° C.)	
[…]995	0.78	28	$\sim 0.99 \cdot 10^{-5}$	Aus Werten von Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **3**, 29 (1899) interpoliert.
[…]527	Die Zersetzungsspannungskurve ist eine gerade		$\sim 2.4 \cdot 10^{-6}$ (18° C.)	Aus Werten von W. Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 228 (1904) interpoliert.
[…]5.906	0.63	26	$4.5 \cdot 10^{-6}$ (25° C.)	
[…]4.94	0.65	25	$2.1 \cdot 10^{-6}$ (25° C.)	
[…]6.872	0.60	25	$0.93 \cdot 10^{-5}$ (25° C.)	
[…]2.481	0.82	24	$0.89 \cdot 10^{-6}$ [2]) (25° C.)	

gen […]imethylpyron als Elektrolyte (siehe Fig. 9 und 10).

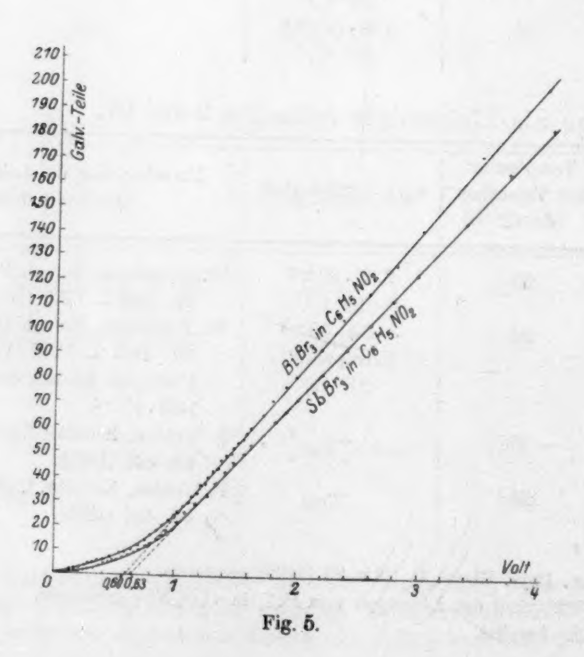
[…]es Lösu[…] […]in wel[…] […]nol gelö[…]	[…]ersetzungs- […]annung Volt	Temperatur des Versuches in C.°	Spez. Leitfähigkeit	Forscher, der die Leitfähigkeit gemessen hat
[…]0.766	1.30	25	$3.85 \cdot 10^{-4}$ (18° C.)	W. Plotnikow, Ber. d. D. Chem. Ges. **39**, Heft 7, 1797 (1906).
[…]1.936	1.28	24	$\sim 1.2 \cdot 10^{-4}$ (extrapoliert) (18° C.)	W. Plotnikow, Ber. d. D. Chem. Ges. **39**, Heft 7, 1797 (1906) gibt für 17.3%ige Lösung den Wert $\varkappa_0 = 1.93 \cdot 10^{-4}$.
[…]8.824	0.62	−10	—	P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 442 (1903).
[…]1.377	0.64	24	—	P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 444 (1903).

[…]gsmitte[…] […]lenberg, Journ. Phys. Chem. **3**, 28 u. 29 (1899) gemessen.
[…]. Phys. […]9 (1899) die Leitfähigkeit der Lösungen von PCl_3 in $C_6H_5NO_2$ gemessen.
[…]n der […]$O_2 . 2\, CCl_3COOH$) bereitet.



Galv.-Teile
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0,65
1
2
3
4
Volt
Sb Br3 in CH3 COOC2 H5

Fig. 4.



Galv.-Teile
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1
2
3
4
Volt
Bi Br3 in C6 H5 NO2
Sb Br3 in C6 H5 NO2

Fig. 5.

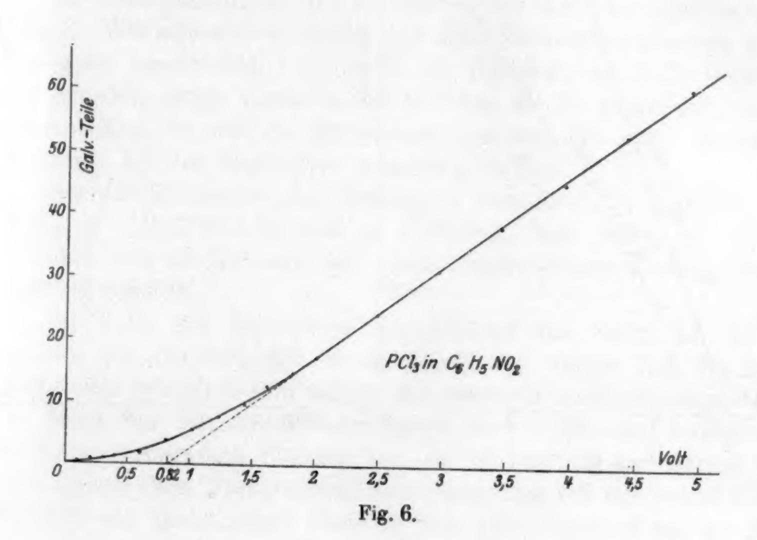

Galv.-Teile
60
50
40
30
20
10
0
0,5
0,82
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
4,5
5
Volt
PCl3 in C6 H5 NO2

Fig. 6.

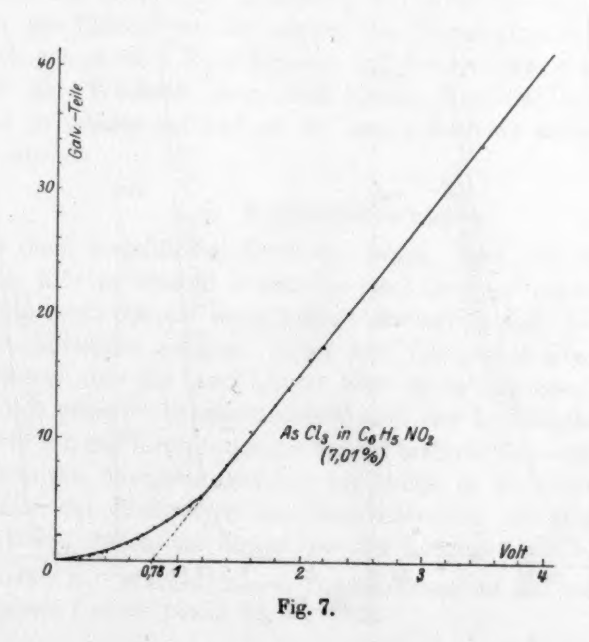

Galv.-Teile
40
30
20
10
0
0,78
1
2
3
4
Volt
As Cl3 in C6 H5 NO2
(7,01%)

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

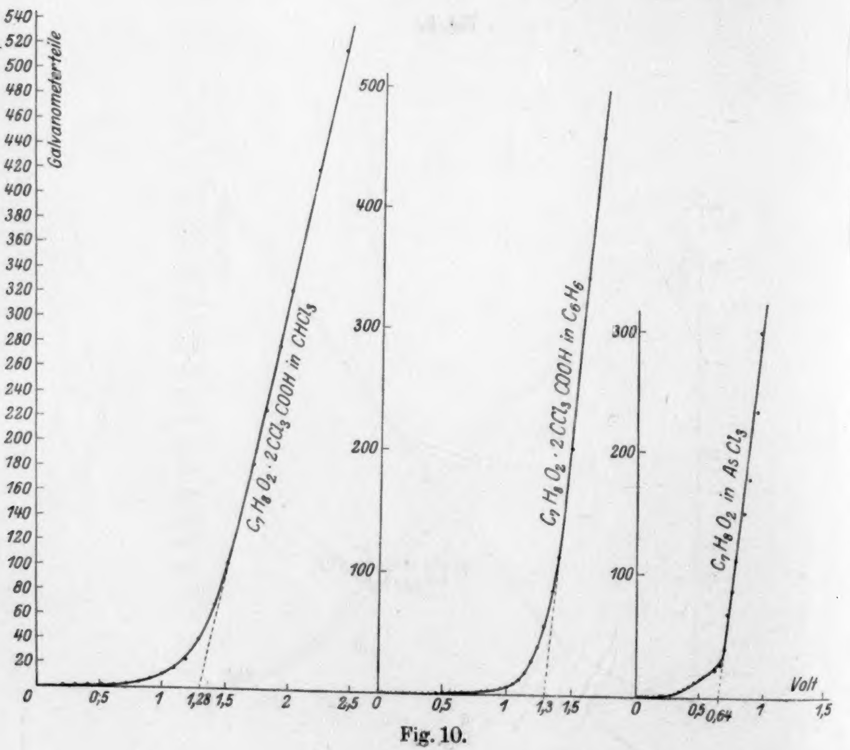


Fig. 10.

§ 5. Elektrolyse.

Die Untersuchungen der Elektrolyse wurden rein qualitativ ausgeführt. Wie schon oben gesagt, sind diese Untersuchungen von einigen Forschern beschrieben. Ich habe die Resultate qualitativ wiederholt und daneben einige Versuche mit löslicher Anode ausgeführt, in demselben Gefäss, in dem die Zersetzungsspannung gemessen wurde. Die Spannung bei der Elektrolyse war etwa 25 Volt.

Bei der Elektrolyse der Lösungen: von $AsCl_3$ in $C_6H_5NO_2$, von $SbBr_3$ in $CH_3COOC_2H_5$ und in $C_6H_5NO_2$, von $BiBr_3$ in $C_6H_5NO_2$ bedeckte sich die Kathode mit einem dunkelgrauen Überzug von *As*, bzw. *Sb* oder *Bi*.

Im Falle der Elektrolyse der Lösung des $SbBr_3$ in $C_6H_5NO_2$ schickte ich dauernd den Strom durch, der untere Teil der Lösung färbte sich bräunlich-gelb infolge des anodisch ausgeschiedenen Brom.

Nach dem kurzen Stromdurchgang (10—12 Minuten) bedeckte sich die Kathode mit dem Überzug von *As*, *Sb* oder *Bi* und darauf wechselte ich die Pole. Dabei schied sich neuerdings auf der neuen blanken Kathode ein metallischer Überzug aus. Der Überzug an der Anode löste sich ziemlich schnell auf. Überlässt man das Gefäss nach der Elektrolyse sich selbst, ohne Strom durchzulassen, so ist nach mehreren Stunden noch keine Auflösung des Überzugs zu bemerken.

Bei der Elektrolyse der Lösung von Dimethylpyron in $AsCl_3$ bildete sich schon nach 2—3 Minuten auf der Kathode ein grauer Überzug von *As*. Wechselt man nach einigen Minuten die Pole, so löst sich das *As* wieder auf und an der neuen Kathode scheidet sich wieder *As* aus.

§ 6. Schlussfolgerungen.

Die oben angeführten Resultate zeigen, dass sich sämtliche Objekte, die hier untersucht waren, in zwei Gruppen einteilen lassen.

I. Die erste Gruppe weist keine Polarisation auf. Die hierher gehörenden Lösungen scheinen genau dem Ohmschen Gesetz zu folgen. Trotzdem ist aber die Leitfähigkeit aller dieser Lösungen rein elektrolytisch (der positive Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit)[1]).

Bevor ich zur Interpretierung der bei meinen Versuchen gemachten Beobachtungen übergehe, möchte ich einige in der Literatur vorhandene Fälle der Elektrolyse ähnlicher Lösungen erwähnen. Bruner und Bekier[2]) haben die Elektrolyse der Lösungen von *JBr* und JCl_3

[1]) Siehe z. B. P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 433 (1903).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 581 (1913).

in flüssigem SO_2 beobachtet. Bruner und Galecki[1]) führten die Elektrolyse der Lösungen von JBr und JCl_3 in $C_6H_5NO_2$ aus; sie haben auch Überführungsmessungen für dieselben Lösungen durchgeführt[2]).

Alle diese Verfasser fanden, dass das Halogen sich nur an der Anode abscheidet (auf der silbernen Anode bilden sich die Halogenverbindungen von Ag), die silberne Kathode bleibt unverändert.

Bei den Überführungsmessungen in $C_6H_5NO_2$ fanden die genannten Verfasser, dass alle Halogene zur Anode wandern.

Aus den Versuchen über die Elektrolyse von SO_2-Lösungen ziehen die Forscher den Schluss, dass es keine Halogenkationen in diesen Lösungen gibt[3]).

Für Lösungen in $C_6H_5NO_2$ geben die Verfasser folgendes Schema der Bildung und Dissoziation komplexer Verbindungen (oxonischer Natur):

$$C_6H_5N\begin{matrix}O\cdots\cdots JCl\\O\cdots\cdots Cl_2\end{matrix} \rightleftarrows C_6H_5NO_2^{\cdot\cdot} + JCl_3''$$

(analog auch für JBr).

W. Plotnikow und Rokotjan[4]) haben die Lösungen von JCl_3 in Brom und in $CHCl_2COOH$ und B. Bruns[5]) hat im hiesigen Laboratorium die Lösungen von JCl_3 in CH_3COOH der Elektrolyse unterworfen. Die silberne Kathode änderte sich auch bei allen diesen Versuchen nicht. An der silbernen Anode bekamen die Verfasser auch die Halogenverbindungen des Silbers.

B. Bruns will auch, sowie Bruner und Galecki für die Lösungen in $C_6H_5NO_2$, den Komplexverbindungen von JCl_3 und Essigsäure eine Oxoniumformel zuschreiben.

Der Vergleich der früher bei der Elektrolyse von JBr- und JCl_3-Lösungen gemachten Beobachtungen mit meinen Resultaten zeigt folgendes: Ist im Molekül des Lösungsmittels Sauerstoff vorhanden, so kann man die Bildung oxoniumartiger Komplexe vermuten, die hier eigentlich als Elektrolyte fungieren. Die Verfolgung der bei der Elektrolyse solcher Komplexe möglichen Vorgänge erlaubt meine Resultate zu erklären.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 531 (1913).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 536 (1913).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 557 (1913).
[4]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 723 (1915).
[5]) Loc. cit.

So z. B. bei der Elektrolyse von JCl_3 in $C_6H_5NO_2$ können wir folgende Elektrodenvorgänge nach Bruner annehmen. An der Kathode entlädt sich das Ion $C_6H_5NO_2^{++}$, an der Anode — JCl_3^{--} (oder JCl^- und Cl_2^-). Zufolge der Elektrolyse muss die Lösung an der Anode sich konzentrieren, an der Kathode — sich verdünnen, da ja das Lösungsmittel zur Kathode, der gelöste Stoff zur Anode wandert. Aus dem Gesagten ist ersichtlich, dass in diesen Fällen nur eine Konzentrationspolarisation zu erwarten ist. Bei meiner Arbeitsweise war es aber nicht möglich (das Schütteln der Lösung) sie zu konstatieren. Der Energieinhalt des Systems: Lösungsmittel — gelöster Stoff bleibt nach der Elektrolyse unverändert.

Eine solche Erklärung meiner Resultate kann in folgenden Fällen angenommen werden:

JCl_3 gelöst in: 1. SO_2; 2. $C_6H_5NO_2$; 3. $CHCl_2COOH$; 4. CH_3COOH und JBr gelöst in: 1. SO_2; 2. $C_6H_5NO_2$ und 3. CH_3COOH.

Anlässlich der Arbeit von Bruner und Bekier meint P. Walden[1]), sie in Zusammenhang mit den Arbeiten von Steele und Bagster[2]) bringend, dass das Ausbleiben von Jodausscheidung an der Kathode bei der Elektrolyse von JCl_3 und JBr in SO_2 (flüss.) auf die Bildung von S_2J_2 zurückzuführen sei. Dies geschieht wegen gleichzeitiger kathodischer Ausscheidung von Schwefel und Jod. Die Untersuchungen von Centnerszwer und Drucker[3]) über die Elektrolyse der Lösungen von KJ, NaJ usw. in flüss. SO_2 haben die Resultate von Steele und Bagster nicht bestätigt, — Schwefel schied sich bei der Elektrolyse der Lösungen nicht aus. Anderseits wäre die Energieänderung des Systems in diesem Falle folgende:

Bildungswärme[4]) von JCl_3 $= + 21{\cdot}49$ Cal. auf 1 Mol.
„ „ S_2J_2[5]) $=$ 0·0 „ „ 1 „

Unterschied $= + 21{\cdot}49$ Cal. auf 1 Mol.

Berücksichtigt man die Lösungswärme nicht, so berechnet sich aus der Thomsonschen Formel die Zersetzungsspannung folgendermassen:

$$E = \frac{Q}{n \cdot 23063} = \frac{21{\cdot}49 \cdot 10^3}{3 \cdot 23063} = 0{\cdot}31 \text{ Volt.}$$

[1]) P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, Leipzig 1924, S. 329.

[2]) Chem. News **105**, 157 (1912).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 210 (1923).

[4]) Die Werte der Bildungswärmen sind aus Landolt-Börnsteins Physik.-Chem. Tabellen, Berlin 1923.

[5]) Ogier, Compt. rend. **92**, 922 (1881).

(Diese Rechnungen geben nur die erste Annäherung. Für die Verwendung der Helmholtzschen Gleichung fehlen die thermischen Koeffizienten.) Aus meinen Messungen ergibt sich für diesen Fall aber keine messbare Zersetzungsspannung.

Die Energieänderung bei der Elektrolyse der Lösungen von JCl_3 in Brom errechnet sich wie folgt, wenn man an der Kathode die Bildung von JBr annimmt:

Bildungswärme von 1 Mol JCl_3 =	+ 21·49 Cal.
„ „ 1 „ JBr =	2·50 „
Unterschied =	18·99 Cal.

Diese Zahl (wenn die Lösungswärme nicht in Rücksicht genommen wird) entspricht dem Zersetzungspunkt:

$$E = \frac{18{\cdot}99 \cdot 10^3}{3 \cdot 23063} = \mathbf{0{\cdot}27\ Volt.}$$

Die Lösungswärme von JCl_3 in Brom ist negativ, so dass auch der Energieinhalt des Systems gleich „0" werden kann und damit die Grösse der vorhandenen Zersetzungsspannung so klein wird, dass sie in den Bereich der Versuchsfehler fällt.

Ähnliche Verhältnisse liegen wahrscheinlich auch bei den Lösungen von JCl_3 in $AsCl_3$, als Lössungsmittel, vor.

Für die Lösungen von JBr in Brom lässt sich im Einklang mit meinen Beobachtungen folgendes Schema annehmen. An der Kathode scheidet sich Jod aus, das mit dem Lösungsmittel sich wieder zu JBr umsetzt; an der Anode scheidet sich Brom aus. Kein Zersetzungspunkt ist zu erwarten.

Für die Lösungen von JBr in $AsCl_3$ ergibt sich nach der Thomsonschen Formel folgende Zersetzungsspannung:

$$E = \frac{2{\cdot}5 \cdot 10^3}{1 \cdot 23063} = 0{\cdot}11 \text{ Volt.}$$

Dieser Wert ist sehr klein und kann im Falle eines grossen negativen Temperaturkoeffizienten und negativer Lösungswärme fast gleich „0" werden und deshalb für uns unmessbar sein.

Die Depolarisation bei der Elektrolyse der Lösungen von PBr_5 in Brom kann wegen der Reaktion der Produkte der Elektrolyse (Phosphor) mit dem Lösungsmittel stattfinden.

Die Elektrolyse der Lösungen von PBr_5 in Brom hat W. Plotnikow[1]) untersucht. Er fand, dass an der silbernen Anode sich Brom

[1]) Berichte d. Kiew. Polyt.-Inst. **21** (1916) und Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **49**, 76 (1916).

ausscheidet (die Elektrolyse folgt dem Faradayschen Gesetz). Dieser Forscher schliesst auch jede Möglichkeit einer Polarisation in diesem Falle aus, wegen der Reaktion zwischen dem an der Kathode ausgeschiedenen Phosphor und dem Lösungsmittel. In ungesättigten Lösungen blieb die Stromstärke während der ganzen Zeit der Elektrolyse konstant. Bei gesättigten Lösungen sank die Stromstärke nach einigen Minuten bis zu sehr kleinen Werten, wegen des an der Kathode sich bildenden schlecht leitenden Überzugs von PBr_5. Die Stromstärke bekam ihren anfänglichen Wert, als man eine neue Kathode einschaltete.

Für die Lösungen von PBr_5 in $C_6H_5NO_2$ und SO_2 kann man auch Oxoniumverbindungen annehmen. Die Resultate meiner Versuche für die Lösungen von PBr_5 in $AsCl_3$ bleiben unerklärlich. Die Zersetzungsspannung nach Thomson muss gleich:

$$E = \frac{59{\cdot}05 \cdot 10^3}{5 \cdot 23063} = 0{\cdot}52 \text{ Volt}$$

sein. (Auch in diesem Falle ist die Lösungswärme nicht in Rücksicht genommen.)

Für alle unerklärlichen Fälle meiner Versuche konnte man sich vielleicht folgende Vorstellung machen. Meine Untersuchungen über die Lösungen von PBr_5 und CH_3CONH_2 in Brom[1]) führten zur Möglichkeit der Bildung polymerer und solvatierter Moleküle mit Gewichten bis etwa 1306 H-Einheiten für PBr_5 und bis 732 für CH_3CONH_2. Mithin wären diese Lösungen den Kolloidalen ähnlich und wir hätten bei der Elektrolyse einen der Kathaphorese verwandten Vorgang. Um diese Verhältnisse endgültig zu klären, nahm ich Überführungsmessungen vor, die jetzt im Gange sind.

Es bietet sich noch eine sehr wahrscheinliche Annahme zur Erklärung der Abwesenheit von Zersetzungsspannungen für alle Lösungen von JCl_3, JBr, PBr_5 und Schützenbergers Äthertribromid. Alle diese Verbindungen dissoziieren sich leicht nach den Gleichungen:

$$JCl_3 \rightleftarrows JCl + Cl_2$$
$$JBr \rightleftarrows J + Br$$
$$PBr_5 \rightleftarrows PBr_3 + 2\,Br$$
$$(C_2H_5)_2OBr_3 \rightleftarrows (C_2H_5)_2O + 3\,Br.$$

Solche Dissoziation dieser Stoffe kann man auch in den Lösungen annehmen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 16 und 19 (1923).

Bei der Elektrolyse der Lösungen von PBr_5 wird z. B. an der Kathode Phosphor mit dem freien Brom reagieren, und an der Anode wird das abgeschiedene Brom mit PBr_3 in Verbindung treten. Der Energieinhalt des Systems wird unverändert bleiben, — es kann kein Zersetzungspunkt statt haben.

Die oben angeführten Betrachtungen lassen sich fast für mein ganzes Versuchsmaterial verwerten:

1. $POCl_3$ gelöst in Brom—Bildung von Oxoniumverbindungen; das $POCl_3^{++}$-Ion wird zur Kathode wandern.

2. Äthertribromid gelöst in Brom und in Äther, sowie $SbBr_3$ gelöst in Brom—Depolarisationswirkung des Lösungsmittels.

3. Benzamid und Azetamid gelöst in Brom — in beiden Fällen bilden sich Komplexe mit Brom. Ein solcher Komplex ist schon lange in der Literatur beschrieben und hat die Formel: $C_6H_5CONH_2Br_2$[1]. Diese Komplexe können Br-Ionen geben, und bei der Elektrolyse wird das Benzamid (bzw. Azetamid) — molekül zur Kathode wandern.

Bei den Lösungen von JBr und $(C_2H_5)_2OBr_3$ kann der Überschuss der Komponenten, aus welchen die Verbindung bereitet war (z. B. von Jod oder Brom bei JBr-Lösungen) als Depolarisator wirken.

II. Für die Lösungen der Komplexverbindungen des Dimethylpyrons sind Zersetzungspunkte aus den Versuchen gefunden:

1. Für die Verbindung $C_7H_8O_2 . 2\,CCl_3COOH$

gelöst in C_6H_6 ist die Zersetzungsspannung 1·30 Volt,
„ „ $CHCl_3$ „ „ „ 1·28 „

W. Plotnikow[2]) legt folgende Formel für diese Verbindung vor (nach Bayer für vierwertigen Sauerstoff):

$$\begin{matrix} H \\ CCl_3COO \end{matrix}\!\!>O\langle\;\;\;\;\rangle C:O\!\!<\!\!\begin{matrix} H \\ COOCCl_3 \end{matrix};$$

die elektrolytische Dissoziation dieses Komplexes kann sich nach folgender Gleichung vollziehen:

$$\begin{matrix} O\!<\!\begin{matrix} H \\ COOCCl_3 \end{matrix} \\ \langle\;\;\rangle \\ C \\ \ddot{O}\!<\!\begin{matrix} H \\ COOCCl_3 \end{matrix} \end{matrix} \rightleftarrows \left(\begin{matrix} O-COOCCl_3 \\ \langle\;\;\rangle \\ C \\ \ddot{O}-COOCCl_3 \end{matrix}\right)^{=} + 2\,H^+.$$

---

[1]) Nach Laurent, siehe Handb. d. org. Chemie [II], 1159, Beilstein, Leipzig 1896.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **39**, 1802 (1906).

Wenn man, nach Werner, die Koordinationszahl für Sauerstoff gleich 6 annimmt, kann man[1]) die Formel des Komplexes und die Dissoziationsgleichung folgendermassen schreiben:

$$[\,>O, H, CCl_3CO_2; H, CCl_3CO_2] \rightleftarrows [\,>O, CCl_3CO_2, CCl_3CO_2]^{=} + 2H^+.$$

Die beiden Dissoziationsgleichungen führen an der Kathode zur Entladung der H^+-Ionen, der komplexen Ionen an der Anode; das Vorhandensein eines Zersetzungspunktes ist in vollem Einklange mit den Hypothesen über die Struktur dieser Komplexverbindungen.

2. Die Komplexverbindungen des Dimethylpyrons ($C_7H_8O_2$) mit SO_2 und $AsCl_3$.

Zersetzungsspannung der Lösungen von $C_7H_8O_2$

in SO_2 — 0·62 Volt,
in $AsCl_3$ — 0·64 Volt.

P. Walden[2]) legt für die Verbindung des Dimethylpyrons mit SO_2 folgende Formel und Dissoziationsgleichung vor:

$$R:O:SO_2 \rightleftarrows [R:O]^{++} + [SO_2]^{--}.$$

Diese Dissoziationsgleichung steht im Widerspruch mit meinen Beobachtungen und Betrachtungen. Denn träfe sie zu, so müsste das Lösungsmittel depolarisierend wirken und sich keine Zersetzungsspannung auffinden lassen (siehe z. B. $SbBr_3$ gelöst in Brom).

Für das System: $C_7H_8O_2$ und $AsCl_3$ kann man nach der Koordinationstheorie folgende Komplexformel und Dissoziationsgleichung vorlegen:

$$\left[\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!>\!As\!\begin{matrix} C_7H_8O_2 \\ C_7H_8O_2 \\ C_7H_8O_2 \end{matrix}\right] Cl \rightleftarrows \left[\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!>\!As\!\begin{matrix} C_7H_8O_2 \\ C_7H_8O_2 \\ C_7H_8O_2 \end{matrix}\right]^+ + Cl^-.$$

Bei der Elektrolyse muss sich deshalb an der Kathode Arsen ausscheiden:

$$3\left[\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!>\!As\!\begin{matrix} C_7H_8O_2 \\ C_7H_8O_2 \\ C_7H_8O_2 \end{matrix}\right]^+ \longrightarrow 2\,AsCl_3 + 9\,C_7H_8O_2 + As$$

[ganz analog wie die Komplexverbindung von $AlBr_3$ und C_6H_6 nach W. Plotnikow[3])].

Die zu erwartende Ausscheidung von Arsen an der Kathode ist durch meine Versuche bestätigt worden.

---

[1]) Plotnikow, loc. cit.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 449 (1903).
[3]) Ber. d. Kiew. Polyt.-Inst. 112 (1908).

III. Der Gang der Zersetzungsspannungskurve für die Halogenverbindungen der dreiwertigen *As*, *Sb*, *Bi* und *P* ist dem üblichen Gang der Kurven für wässerige Lösungen von Salzen analog.

Für Halogenverbindungen von *As*, *Sb* und *Bi* wurde die Ausscheidung von metallischem Element an der Kathode bei der Elektrolyse beobachtet und mittels der Versuche mit löslicher Anode die Ausscheidung von Halogen konstatiert.

Die Ergebnisse meiner Versuche zeigen, dass die Zersetzungsspannungen für die von mir untersuchten Systeme charakteristisch sind für den gelösten Stoff und sich nicht für den gegebenen gelösten Stoff von Lösungsmittel zu Lösungsmittel ändern. Eine solche Regelmässigkeit ergibt sich auch in dem Versuchsmaterial von Patten und Mott[1]) für die Lösungen von *LiCl* (Tabelle 6):

Tabelle 6.

Konzentration von *LiCl*	Lösungsmittel	Zersetzungs-spannung Volt	Bemerkungen
9·56	Butylalkohol	3·9—4·05	
8·26	Amylalkohol	3·85—3·9	
4·20	Allylalkohol	∼ 3·9	
0·04	Aceton	4·0	
1·35	Pyridin	4·0	
($^1/_1$ norm. Lösung)	Pyridin	3·9	(Pontoni u. Hölzl)[2])

Solche Übereinstimmung der Resultate kann nur dann statthaben, wenn die Lösungswärme für alle verwandten Lösungsmittel sehr klein oder wenigstens nicht sehr verschieden ist.

Die Konzentration ist für die Messungen der Zersetzungsspannungen nicht von grosser Bedeutung, wenn der Dissoziationsgrad sich mit der Konzentration nur wenig ändert. So z. B. lässt sich die Spannung der folgenden Konzentrationskette berechnen:

$$As \left| \begin{matrix} \text{(I)} \\ AsCl_3 \ 50{\cdot}95\,\% \text{ in } C_6H_5NO_2 \\ (\text{Spez. Leitf. } \varkappa_1 = 1{\cdot}29 \cdot 10^{-5}\,\tfrac{1}{\Omega}) \end{matrix} \right| \begin{matrix} \text{(II)} \\ AsCl_3 \ 7{\cdot}01\,\% \text{ in } C_6H_5NO_2 \\ (\text{Spez. Leitf. } \varkappa_2 = 0{\cdot}99 \cdot 10^{-5}\,\tfrac{1}{\Omega}) \end{matrix} \right| As$$

$$E_1 - E_2 = \frac{0{\cdot}058}{n} \log \frac{C_1}{C_2}\,.$$

[1]) Journ. Phys. Chem. 8, 153 (1904); **12**, 49 (1908).
[2]) R. Müller, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, Stuttgart 1923, S. 101.

C_1 und C_2 sind Konzentrationen von *As*-Ionen in den beiden Lösungen. Die Verhältnisse der Konzentrationen C_1 und C_2 kann man folgendermassen berechnen:

$$C_1 = \alpha_1 N_1; \quad C_2 = \alpha_2 . N_2$$

(wo α_1 und α_2 der Dissoziationsgrad, N_1 und N_2 die Zahl der Moleküle in einer Volumeinheit sind)[1].

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} . \frac{N_1}{N_2}; \quad \frac{N_1}{N_2} = \frac{\varphi_2}{\varphi_1}$$

(φ_1 und φ_2 sind die Verdünnungen) und

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}$$

(μ_1 und μ_2 sind die molekularen Leitfähigkeiten), also:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}\frac{\varphi_2}{\varphi_1} = \frac{\mu_1}{\varphi_1} . \frac{\varphi_2}{\mu_2}; \quad \frac{\mu_1}{\varphi_1} = \varkappa_1 \text{ und } \frac{\mu_2}{\varphi_2} = \varkappa_2,$$

so ist:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{1.29 . 10^{-5}}{0.99 . 10^{-5}} \text{ [2]}$$

$$E_1 - E_2 = \frac{0.058}{3} \log \frac{1.29}{0.99} = 0.00022 \text{ Volt.}$$

Diese Zahl ist zehnmal kleiner als der maximale Versuchsfehler meiner Messungen. Die angeführten Rechnungen machen meine Versuche untereinander vergleichbar.

Folgende Tabelle 7 gibt die Resultate dieser Versuche neben den entsprechenden Bildungswärmen (nach Landolt-Börnsteins phys.-chem. Tabellen, 1923).

Das Verhältnis (I) zwischen den von mir gefundenen Grössen der Zersetzungsspannungen ist annähernd dem Verhältnis (II) zwischen den Bildungswärmen gleich. So sind diese Verhältniszahlen für $AsBr_3$ und $AsCl_3$ gleich:

$$(I) = \frac{0.50}{0.78} \cong 0.642; \quad (II) = \frac{45.5}{71.39} \cong 0.638;$$

für $AsBr_3$ und $SbBr_3$:

$$(I) = \frac{0.50}{0.63} \cong 0.794; \quad (II) = \frac{45.5}{61.4} \cong 0.742;$$

[1] Diese Rechnung ist eine Überschlagsrechnung und deshalb ist näherungsweise der Einfluss der Stufendissoziation, Polymerisation und Solvatation vernachlässigt.

[2] Siehe auch P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, I. Teil, Leipzig 1924, S. 227.

für $AsBr_3$ und PCl_3:

$$(I) = \frac{0.50}{0.82} \cong 0.610; \quad (II) = \frac{45.5}{76.6} \cong 0.595.$$

Tabelle 7.

	Elektrolyt	Lösungsmittel	Zersetzungsspannung Volt	Bildungswärme von 1 Mol. Kal.	Mittlerer Temperaturkoeffizient berechnet Volt/Grad	Mittlerer Temperaturkoeffizient a. d. Versuchen Volt/Grad
1	$AsBr_3$	$(C_2H_5)_2O$	0.50			
2	$AsBr_3$	SO_2 (flüss.)	0.50	45.50	— 0.00053	—
3	$AsBr_3$	$C_6H_5NO_2$	0.50			
4	$AsCl_3$	$C_6H_5NO_2$	0.78	71.39	— 0.00074	— 0.00089
5	$SbBr_3$	$C_6H_5NO_2$	0.63	61.40	— 0.00080	—
6	$SbBr_3$	$CH_3COOC_2H_5$	0.65			— 0.00107
7	$BiBr_3$	$C_6H_5NO_2$	0.60	—	—	—
8	PCl_3	$C_6H_5NO_2$	0.82	76.60	— 0.00087	—

Es ist selten ein vollkommener Zusammenfall der Werte (I) und (II) möglich, da ja bei diesen Rechnungen der Temperaturkoeffizient unbeachtet geblieben ist.

Wie aus dem unten Angeführten zu sehen ist, ist der Temperaturkoeffizient für die untersuchten Systeme sehr klein, von der Grössenordnung 10^{-4} Volt pro Grad. Deshalb kann der Vergleich der Verhältnisse (I) und (II) die Proportionalität zwischen der freien Energie und der Zersetzungsspannung aufweisen.

IV. Die Berechnung der freien Energie nach **Helmholtz** kann annähernd die Grösse der mittleren thermischen Koeffizienten der Zersetzungsspannung geben.

Eine solche Rechnung wird eine Vorstellung über die Ordnung der Temperaturkoeffizienten geben.

Es soll z. B. die Berechnung des Temperaturkoeffizienten für die Lösung von $AsCl_3$ in $C_6H_5NO_2$ hier angeführt werden. (Es ist vorausgesetzt, dass die Lösungswärme sehr klein ist.)

$$E = \frac{Q}{n \cdot 23063} + T\frac{dE}{dT}; \quad \frac{dE}{dT} = \frac{E}{T} - \frac{Q}{n \cdot 23063 \cdot T}.$$

$$Q = 71.39 \cdot 10^3 \text{ cal.}; \; E = 0.78 \text{ Volt}; \; n = 3; \; T = 273 + 28 = 301^\circ.$$

$$\frac{dE}{dT} = \frac{0.78}{301} - \frac{71.39 \cdot 10^3}{3 \cdot 30263 \cdot 301} = -0.00074 \text{ Volt/Grad}.$$

Die Resultate der Berechnungen für andere Elektrolyte sind oben in der Tabelle (siehe S. 324) gegeben.

Um die Rechnungen experimentell zu prüfen, wurden zwei Versuche ausgeführt.

1. $AsCl_3$ gelöst in $C_6H_5NO_2$ (% $AsCl_3 = 14.30$ %). Das Untersuchungsgefäss war in den Dampf von siedendem Nitrobenzol versenkt:

bei $t = 207^\circ$ C. Zersetzungsspannung $= 0.62$ Volt
„ $t = 28^\circ$ C. „ $= 0.78$ „

$\Delta t = (207 - 28) = 179^\circ$. $\Delta E = (0.62 - 0.78) = -0.16$ Volt.

Der mittlere thermische Koeffizient zwischen 207° und 28° C. ist

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta E}{\Delta T} = -\frac{0.16}{179} = -0.00089 \text{ Volt/Grad.}$$

Der mittlere thermische Koeffizient berechnet zwischen -273° und 28° C. zu

$$\frac{dE}{dt} = -0.00074 \text{ Volt/Grad.}$$

(Maximaler Versuchsfehler $= \pm \frac{0.04}{179} = \pm 0.00022$ Volt/Grad.)

2. $SbBr_3$ gelöst in $CH_3COOC_2H_5$ (% $SbBr_3 = 2.15$ %). Das Untersuchungsgefäss mit grossen Elektroden (20×20 mm) war in frei sublimierendem Kohlendioxydschnee in einem Duarischen Becherglas versenkt:

bei $t^\circ = -78^\circ$ C. Zersetzungsspannung $= 0.76$ Volt.
„ $t^\circ = 25^\circ$ C. „ $= 0.65$ „

$\Delta t = -103^\circ$ C. $\Delta E = 0.11$ Volt.

Der Temperaturkoeffizient:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta E}{\Delta T} = -\frac{0.11}{103} = -0.00107 \text{ Volt/Grad.}$$

Berechnet zwischen -273° und 25° C.:

$$\frac{dE}{dT} = -0.00080 \text{ Volt/Grad.}$$

(Maximaler Versuchsfehler $= \pm \frac{0.04}{103} = \pm 0.00036$.)

V. Nach den Untersuchungen von Neustadt[1]) haben die Entladungspotentiale der Halogene für Lösungen in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol folgende Werte (in Volt):

[1]) P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, S. 306, 1924.

Tabelle 8.

	Wasser	CH_3OH	C_2H_5OH	Bemerkungen
Jod	0	0	0	Dem Potential des Jods ist unter Vorbehalt der Wert „0" gegeben.
Brom	0·467	0·418	0·471	
Chlor	0·772	0·707	0·712	
Die Differenz d. Potentiale von Clor und Brom $E^0_{Cl} - E^0_{Br}$	0·205	0·289	0·241	Die Differenz ist von mir berechnet.

Aus meinen Versuchen kann man dieselbe Differenz folgendermassen berechnen:

Zersetzungsspannung von $AsCl_3$ — 0·78 Volt
„ „ $AsBr_3$ — 0·50 „

Differenz: $E^0_{Cl} - E^0_{Br} = 0{\cdot}28$ Volt.

Der maximale Fehler für die errechnete Differenz kann $\pm$ 0·04 werden, weil der doppelte maximale Fehler meiner Versuche auch 0·04 Volt beträgt. Darum stimmt dieses Resultat mit den aus den Versuchen über nichtwässerige Lösungen von Neustadt berechneten Differenzen gut überein. P. Walden[1]) zitiert die oben angeführte Tabelle von Neustadt und gelangt zur Folgerung: „Wiederum ergibt sich, dass die Potentiale E_0 der einzelnen Halogene nahezu unabhängig sind von der Natur des Solvens. Dasselbe Verhalten findet man auch für die Metalle": *Ag*, *Hg*, *Cu*, *Pb*, *Cd*, *Zn* bei denselben Lösungsmitteln.

Aus dem Vergleich der Zersetzungsspannungen der Verbindungen verschiedener Elemente mit einem und demselben Halogen kann man folgende Schlüsse ziehen:

I. $AsCl_3$ (Zersetzungsspannung = 0·78 Volt).
PCl_3 („ = 0·82 „).

Das Kation des Arsens ist edler als das Kation des Phosphors.

II. $AsBr_3$ (Zersetzungsspannung = 0·50 Volt).
$BiBr_3$ („ = 0·60 „).
$SbBr_3$ („ = 0·63 „).

Danach folgt als Spannungsreihe:

Sb, *Bi*, *As* (*As* ist das edelste).

Die Zersetzungsspannungen von *Sb*- und *Bi*-Verbindungen liegen sehr nahe beieinander, so dass die Kationen sich sehr wenig nach ihrem Potential unterscheiden.

[1]) Loc. cit.

§ 7. Fällung der Elemente V. Gruppe.

Naumann[1]) hat Quecksilber durch *Cu*, *Zn*, *Al* und *Sn* sofort, durch *Mg*, *Fe*, *Sb*, *Bi*, *Ni*, *Pb* langsam aus den Lösungen von Merkurichlorid in Benzonitril gefällt.

Kahlenberg[2]) fällte *Ag* aus den Lösungen von $AgNO_3$ in Pyridin durch *Mg*, *Zn*, *Cd*, *Th*, *Cu* und unvollständig durch *Hg*.

Müller und Hönig[3]) untersuchten auch die Fällung von *Ag* aus den Lösungen von $AgNO_3$ in Pyridin durch *Hg*.

W. Isbekow hat im hiesigen Laboratorium die Fällung von *Bi* durch *Ag*, *Zn*, *Cd*, *Sb*, *Hg* aus den Lösungen von $BiBr_3$ in $AlBr_3$, von *Sb* durch *Ag*, *Hg* aus den Lösungen von $SbBr_3$ in $AlBr_3$ und *Hg* durch *Ag* aus den Lösungen von $HgBr_2$ in $AlBr_3$ ausgeführt.

L. Kahlenberg und J. V. Steinle[4]) haben *Ag*, *Hg*, *Cu*, *Pt* und *Au* aus wässerigen Lösungen von Salzen durch *As* ausgeschieden gemäss der Gleichung:

$$6\,MX + 2\,As + 3\,H_2O \rightarrow 6\,M + 6\,HX + As_2O_3.$$

Durch *Cu*, *Al*, *Pb*, *Hg* wurde *As* aus den individuellen Verbindungen $AsCl_3$ und $AsBr_3$ gefällt. Aus den Untersuchungen über Einzelpotentiale der Metalle und über Fällung kommen die Verfasser zum Schluss, dass man aus dem Einzelpotential eines Metalls nicht auf seine Fähigkeit schliessen kann, bestimmte andere Metalle aus ihren Lösungen zu verdrängen. Leider war mir das Original dieser Arbeit nicht zugänglich, deshalb möchte ich sie nicht näher besprechen.

Ich habe folgende Fällungsversuche ausgeführt.

Aus der Lösung von $AsCl_3$ in $C_6H_5NO_2$ wird Arsen ausgeschieden durch:

1. Gelben Phosphor unter Erwärmung (Arsenspiegel an den Wänden des Probierglases).
2. Antimon (das helle Stückchen von metallischem Antimon bedeckt sich mit Arsenschwarz).
3. Wismut (ähnlich mit Antimon).

Kontrollversuche: Stückchen *P*, *Bi*, *Sb* wurden in reinem $C_6H_5NO_2$ gekocht, sie blieben unverändert; kristallische Stückchen von *As* wurden in $SbBr_3$-, $BiBr_3$- und PCl_3-Lösungen gekocht, ebenfalls unverändert.

---

[1]) Ber. **32**, 1001 (1899).

[2]) Jahrb. d. Elektrochemie **6**, 156 (1899).

[3]) R. Müller, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, S. 116, 1923.

[4]) Chem. Zentralbl. **1924**, I, 145.

Die Versuche mit *Sb* und einer Lösung von $BiBr_3$ gaben keine genauen Resultate, weil die Zersetzungsspannungen der Lösungen von $SbBr_3$ und $BiBr_3$ sehr nahe beieinander liegen.

§ 7. Ergebnisse.

1. Es wurden Zersetzungsspannungen an folgenden Lösungen gemessen:

a) JCl_3 gelöst in: Brom, SO_2 (flüssig), $AsCl_3$, $C_6H_5NO_2$, $CHCl_2COOH$, CH_3COOH.

b) JBr gelöst in: Brom, SO_2 (flüssig), $AsCl_3$, $C_6H_5NO_2$, CH_3COOH.

c) PBr_5 gelöst in: Brom, SO_2 (flüssig), $AsCl_3$, $C_6H_5NO_2$.

d) $POCl_3$ gelöst in Brom.

e) Äthertribromid $[(C_2H_5)_2OBr_3]$ gelöst in Äther, Brom, $CHCl_3$.

f) Acetamid gelöst in Brom.

g) Benzamid gelöst in Brom.

h) $SbBr_3$ gelöst in Brom.

2. Die Zersetzungsspannungskurve (zwischen 0 bis 9 Volt) für alle diese Lösungen ist eine gerade Linie, die im 0-Punkte des Koordinatensystems beginnt.

3. Die erhaltenen Resultate wurden diskutiert und folgende Erklärungen besprochen:

a) Enthält das Lösungsmittel ein Sauerstoffatom in seinem Molekül, so können mit JCl_3, JBr, PBr_5 Oxoniumverbindungen entstehen (das ist auch der Fall für $POCl_3$-Lösungen in Brom), das RO-Jon wandert zur Kathode, andere Ionen zur Anode.

b) Bei den Lösungen von JBr, PBr_5, $SbBr_3$ in Brom und Äthertribromid in Brom und Äther können die Lösungsmittel depolarisierend wirken.

c) Dasselbe kann auch für Acetamid und Benzamid gelöst in Brom gesagt werden; in diesen Fällen ist das Ausbleiben einer Zersetzungsspannung ein Beweis, dass sich Bromionen bilden.

d) Die Produkte der thermischen Dissoziation von JCl_3, JBr, PBr_5, Äthertribromid, auch Spuren von J oder Brom in JBr-Lösungen, Äther oder Brom in Äthertribromidlösungen können auch depolarisierend wirken.

e) Es können auch in diesen Lösungen durch Solvatation und Polymerisation Teilchen solcher Grösse entstehen, dass die Elektrolyse der Kataphorese ähnlich wird.

4. Es wurden Zersetzungsspannungen der Lösungen der Komplexverbindungen von Dimethylpyron bestimmt, einige von Plotnikow

früher gegebene Komplexformeln damit bestätigt, eine neue Formel vorgeschlagen.

5. Für die Lösungen von Halogenverbindungen von *P*, *As*, *Sb* und *Bi* (dreiwertige) wurden Zersetzungsspannungen bestimmt.

6. Die Werte der Zersetzungsspannungen hängen von dem jeweils benutzten Lösungsmittel wenig ab. Es wurde angenommen, dass die Lösungswärme in diesen Lösungsmitteln für die untersuchten Stoffe sehr klein sei.

7. Nach der Helmholtzschen Formel wurden die Temperaturkoeffizienten berechnet. Es wurde ein Versuch gemacht, die Temperaturkoeffizienten experimentell zu bestimmen. Die Resultate geben ziemlich gutes Zusammenfallen mit den berechneten Werten.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Prof. W. Plotnikow für seine wertvollen Ratschläge und sein Interesse für diese Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Kijew, Physiko-chemisches Laboratorium d. Kijew. Polytechn. Instituts.
Januar—Oktober 1924.

Bücherschau.

Die Fermente und ihre Wirkungen von C. Oppenheimer. Nebst einem Sonderkapitel: Physikalische Chemie und Kinetik von R. Kuhn. Fünfte völlig neu bearbeitete Auflage. Lieferung 1—3. G. Thieme, Leipzig 1924.

Die fünfte Auflage des bekannten Werkes von Oppenheimer erscheint in Lieferungen; so wird ein schnelles Erscheinen des fertigen Manuskriptes gewährleistet, und der Leser erhält wirklich ein getreues Bild des jeweiligen Standes des betreffenden Gebietes. Die bisher vorliegenden drei Lieferungen enthalten zunächst eine allgemeine Übersicht von Oppenheimer über Begriffsbestimmung, Einteilung und Wirksamkeit der Fermente, über ihre Chemie und die Beeinflussung ihrer Wirksamkeit durch äussere Faktoren. Dieser Teil, in der gewandten Art geschrieben, die wir bereits aus anderen Schriften des Verfassers kennen, soll nur eine Einleitung in das Gesamtgebiet geben, ohne Vollständigkeit zu erstreben. Dann folgt die „Physikalische Chemie und Kinetik" aus der Feder von R. Kuhn. Hier werden besonders wichtige Teile der Fermentlehre, die in letzter Zeit mit besonderem Erfolg gepflegt wurden, abgehandelt: Die Fermente als Kolloide (Teilchengrösse, elektrische Ladung, Oberflächenkräfte, Adsorptionsverhalten), dann die Grundlagen der Fermentdynamik (Reaktionsgeschwindigkeit, Katalyse, Temperatureinflüsse). Ein ausserordentlich anregender Abschnitt behandelt die Theorie der Fermentwirkungen, ein Gebiet, auf dem sich der Verfasser als einer der namhaftesten Mitarbeiter von Willstätter selbst grosse Verdienste erworben hat. Hier werden die neueren von Willstätter und von Euler eingeführten Masseinheiten der Fermentwirkung besprochen, dann das wichtige Problem der Ferment-Substratverbindung, dessen systematische Durcharbeitung von Willstätter und Kuhn zu einer quantitativen Theorie der Fermentspezifität geführt hat, deren Anwendung auf die verschiedenen Fermentarten noch manche Früchte verspricht. Anschliessend wird die Abhängigkeit der Fermentwirkung von der H-Ionenkonzentration erörtert, dann die enzymatischen Synthesen und Gleichgewichte. Nach diesen Kapiteln allgemeinen Inhalts wird die Kinetik der einzelnen Fermentgruppen, so weit sie bis jetzt vorliegt, im Einzelnen erörtert. Im Ganzen verdanken wir Kuhn eine ausserordentlich gut gelungene Darstellung dieses schwierigen Gebietes, auf dem trotz zahlreicher Arbeiten erst vor kurzem, dank den Untersuchungen von Michaelis, Euler, Willstätter, Kuhn, Northrop u. a., Arbeiten von bleibendem Wert zu verzeichnen sind, auf denen weitere Arbeiten fussen können. Den allgemeinen Teil beschliesst dann eine sehr übersichtliche kritische Darstellung von Oppenheimer über Vorkommen und Bildung der Fermente und ein Abschnitt über die Bedeutung der Fermente im Lebenshaushalt. Den Schluss der Lieferung bildet der Anfang des speziellen Teiles mit der Darstellung der Lipasen. Die vorliegenden Hefte lassen schon erkennen, dass uns hier eine vorzügliche Darstellung der Fermente geboten wird, nicht nur was Umfang und Vollständigkeit in der Heranziehung des unendlich grossen Materials anlangt, sondern auch was die Gediegenheit des Inhalts betrifft. Wir werden auf das Werk beim Fortschreiten der Lieferungen noch zurückkommen.

Rona (*Berlin*).

Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen von R. Weinland. Zweite Auflage. F. Enke, Stuttgart 1924.

Die anschaulich übersichtliche und klare Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen von R. Weinland erscheint nach wenigen Jahren bereits in zweiter Auflage, ein Zeichen, welchen Anklang das Buch in der chemischen Welt gefunden hat. Dies grosse Interesse bestätigt auch die Empfindung des Verfassers, dass bei der umfassenden Bedeutung der Wernerschen Theorie und bei der immer mehr zunehmenden Beschäftigung mit derselben neben dem grundlegenden Werk Werners, worin dieser selbst seine Anschauungen in gedrängter und knapper Form dargelegt hatte, noch eine Darstellung wünschenswert sei, die vor allem dem mit den Verbindungen höherer Ordnung weniger Vertrauten, und so auch insbesondere den Studierenden es ermöglichen sollte, fortschreitend vom Einfachen zum Komplizierten in die Gedankenwelt Werners einzudringen und gleichzeitig die zum Verständnis erforderliche Kenntnis der betreffenden Verbindungen in präparativer Hinsicht und in ihrem chemischen Verhalten zu erlangen.

In bezug auf die Anlage, bei der als ordnendes Prinzip die Koordinationszahl verwandt wurde, unterscheidet sich die zweite Auflage kaum von der ersten. Allgemein bemerkt man aber, dass die „Einführung“ durch die sorgfältige Berücksichtigung aller einschlägigen wichtigeren Arbeiten der letzten Jahre gleichzeitig zu einer Generalschau über den derzeitigen Stand der Chemie der Komplexverbindungen geworden ist. Erwähnt und verwertet sind so u. a. die letzten diesbezüglichen Arbeiten von W. Biltz, Ephraim, Fajans, Hantzsch, Jakob, J. Meisenheimer, P. Pfeiffer, Reihlen und Remy.

Im allgemeinen Teil bemerkt man erheblichere Veränderungen, indem unter der Mitwirkung von H. Reihlen und Magnus mehrere neue Kapitel eingefügt worden sind, so auch über die für das Verständnis der Komplexverbindungen so wertvolle Kosselsche Theorie und über die energetische Behandlung der Komplexchemie (A. Magnus).

Auch die für die Untersuchung komplexer Verbindungen so brauchbare Methode der Absorptionsspektralanalyse ist von H. Reihlen in einem besonderen Abschnitt kurz, aber klar dargestellt worden. Sehr vorteilhaft erscheint es, dass überall die einschlägige Literatur sorgfältig zitiert und so gleichzeitig ein wertvolles Quellenverzeichnis der betreffenden Originalarbeiten geschaffen wurde.

Es ist zu wünschen, dass das Buch in dieser durchaus zeitgemässen Fassung und Vertiefung neben den alten noch viele neue Freunde gewinnen möge. *Fr. Hein.*

Heilmittel und Gifte im Lichte der Chemie von L. Spiegel. VI + 131 Seiten. Enke, Stuttgart 1923.

Verfasser gibt in seinem Werke eine übersichtliche Darstellung der Zusammenhänge der chemischen Konstitution und physiologischen bzw. toxikologischen Wirkung. Es werden nacheinander abgehandelt: die anorganischen Verbindungen (einschl. Ionen), die organischen Verbindungen (die aliphatischen, aromatischen, hydroaromatischen, dann solche mit Stickstoff, vor allem die Alkaloide und ihre Verwandten), zum Schluss die organischen Verbindungen, von Metallen und Metalloiden. Die gut lesbare Schrift, die den Stoff kritisch sichtet und sich frei vom Ballast eines übermässigen Materialreichtums hält, ist geeignet, auch dem Gebiet Fernerstehenden ein gutes Bild des behandelten Gegenstandes zu geben. *Rona (Berlin).*

Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie, in elementarer Darstellung für Chemiker, Mediziner, Botaniker, Geologen und Mineralogen von F. W. Küster und A. Thiel. I. Band: Stöchiometrie und chemische Mechanik. 747 Seiten mit 147 Abbildungen und 2 Tafeln. Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg 1913.

Das Buch wendet sich „an das Gros der Fachgenossen, die sich für die Technik vorbereiten, sowie an alle die Naturwissenschaftler, welche, Chemie als Nebenfach treibend, Kenntnisse in der theoretischen Chemie oft nötiger haben als chemische Spezialkenntnisse". Tatsächlich ist das Buch nun ausserordentlich viel inhaltsreicher, als es diese eigentlich den Stoffkreis sehr beschränkende Aufgabe erfordert. Die Fülle der experimentellen Beispiele und die Gründlichkeit bei der Behandlung des einzelnen Falles geht so weit, dass es gelegentlich gerade dem physikalisch-chemischen Fachmann als Nachschlagewerk dienen kann.

Der im Sinne des reinen Chemikers elementare Charakter der Darstellung ist vor allem durch eine extreme Beschränkung der mathematischen Hilfsmittel erreicht. Die höhere Analysis wird überhaupt nicht verwendet. Das Für und Wider der unmathematischen Darstellungsweise im Unterricht hat wohl letztmalig Eucken in der Vorrede zu seinem Lehrbuch erörtert. Konform mit der Forschung geht eine unmathematische Behandlung der Probleme sicher nicht.

Die Anordnung des Stoffes ist denn auch in dem vorliegenden Buche mehr phänomenologisch als theoretisch-systematisch. Nach einer wohl auch einem Laien verständlichen Einleitung wird zunächst das allgemeine physikalische Verhalten der Stoffe (Aggregatzustände) und ihr Verhalten in Mischung (Lösung) behandelt. Dann werden die Umwandlungen der Aggregatzustände ineinander bei einheitlichen Stoffen und bei Mischungen behandelt. Schliesslich kommen die chemischen Reaktionen (Kinetik und Statik).

Auf bestimmte Einzelheiten aus der grossen Fülle des Gebotenen einzugehen ist deshalb nicht angemessen, weil sich in der langen Zeit seit dem Erscheinen des Buches schon die Grundlagen der theoretischen Chemie erheblich verschoben haben. Aber da nur die Theorien veralten und nicht die Naturerscheinungen, so behält der weitaus grösste Teil vom Inhalt dieses Buches auch jetzt noch seinen vollen, hohen Wert.

Günther.

Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle von G. Sachs. Der metallische Werkstoff, herausgegeben von W. Guertler, Bd. II. X + 319 Seiten mit 232 Figuren im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1925. Preis geh. 13.— M., geb. 15.— M.

Das Buch gibt in drei grossen Abschnitten eine ausgezeichnete Darstellung des Erfahrungsmaterials der bleibenden Formänderungen im mechanisch beanspruchten metallischen Werkstoff; dem Charakter des Buches als eine möglichst ausführliche Monographie entsprechend, ist ein sehr vollständiges und sorgfältig gesichtetes Literaturverzeichnis (S. 283—300) beigegeben, das sehr gut auf dem genannten Untersuchungsgebiet orientiert.

Im ersten Teil (S. 1—100) behandelt der Verfasser unter dem Titel „Spannung und Verformung" die Beziehungen zwischen den Kräften und den durch sie hervorgerufenen Formänderungen, zunächst unter Vernachlässigung der kristallinen Beschaffenheit der Metallwerkstücke. Vor allem die Darstellung der Härteeigenschaften nach den verschiedenen Definitionen der einzelnen Autoren, sowie die der Kerbwirkungen und der

Kerbschlagprobe verdient hervorgehoben zu werden, doch sind auch die anderen Kapitel klar und einfach gegeben sowie durch gute Diagramme reichlich illustriert. Nicht berücksichtigt wurden ausdrücklich die Versuche von Prandtl, Hencky und Nadai, die plastischen Erscheinungen mit vereinfachenden Annahmen der mathematischen Behandlung zugänglich zu machen.

Der zweite Teil (S. 101—223) ist besonders interessant durch die ausgezeichnete Darstellung des Verfestigungsproblems an Einkristallen zunächst; nach einer etwas (so auf S. 103) verbesserungsfähigen kristallographischen Einleitung (auf S. 319 sind einige wesentliche Ungenauigkeiten schon berichtigt worden, Ref.) wird auf das verallgemeinerte Hookesche Gesetz eingegangen, und die Anwendung auf den Verformungsmechanismus der metallischen Einkristalle gegeben. Die Darstellung der Resultate Polanyis und seiner Mitarbeiter an diesen ist sehr anerkennenswert durch ihre Vollständigkeit und Strenge; ein Gleiches gilt auch über die Ausführungen über die statistische Anisotropie gezogener Proben und das plastische Verhalten der Einkristalle. Unter den Eigenschaften der kristallinen Aggregate erfreuen besonders die Einzelkapitel Elastische Nachwirkung und Hysteresis, Dauerbeanspruchung und Ermüdung mit ihren vielen sorgfältig gewählten Diagrammen. Vor allen Dingen aber ist der dritte Abschnitt „Verfestigung und Anlassen" durch eine streng sachliche und klare Darstellung des Tatsachenmaterials und die sorgsame Besprechung der Theorien der Verfestigung hervorzuheben.

Im dritten Teile (S. 224—282) interessiert die schöne Ausführung über das periodische System und die mechanischen Eigenschaften reiner Metalle, in welchem, wie schon im zweiten Teil allenthalben die gittertheoretischen Anschauungen zugrundegelegt wurden, besonders auch der Einfluss von Umwandlungen. Vorzüglich aber ist vor allem der Abschnitt „Mechanische Eigenschaften von Legierungen", in dem die Viskosität binärer Schmelzen (nach Kurnakow) und die Härteeigenschaften der Metallverbindungen und Mischkristalle besonders eingehend behandelt wurden. Auch die Darstellung über das heterogene Gefüge binärer Legierungen und seinen Einfluss auf die Eigenschaften derselben sowie die Erscheinungen der Wärmebehandlung und des Anlassens ist gut und übersichtlich.

Ein ausführliches Sachregister ist dem Buche beigegeben. Wir dürfen nach diesem ersten verheissungsvollen Anfang der von W. Guertler begonnenen Publikationsreihe erwarten, dass auch die angekündigten Bände über das Aluminium und seine Legierungen (Bd. I), die Röntgenographie des technischen Eisens (Bd. III) und die Röntgenstrahlenforschung (Bd. IV) eine sehr wesentliche Bereicherung unserer metallkundlichen Literatur werden mögen. *W. Eitel.*

Handbuch der Radiologie von E. Marx. Band VI: Theorien der Radiologie. XI und 806 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1925. Preis geb. 42.— M., geh. 40.— M.

Mit diesem Bande gelangt das gross angelegte, wohl jedem modernen Physiker und Physikochemiker unentbehrliche Marxsche Handbuch zum Abschluss.

Der Begriff Radiologie ist zu wenig scharf definiert, als dass man von vornherein angeben könnte, welchen Inhalt man von einem Bande erwartet, der die „Theorien der Radiologie" behandelt. In der Unbestimmtheit dieses (wohl im Grunde wenig zweckmässigen) Begriffes, mag es begründet liegen, dass der Inhalt einiger der im vorliegenden Bande enthaltenen Kapitel weit über das Gebiet der Strahlungserscheinungen hinausgreift, selbst wenn man dasselbe so weit als möglich fasst und daher sämtliche Korpuskularstrahlungen einbezieht. Andererseits fehlen wesentliche Theorien der modernen

Strahlungslehre, insbesondere eine Theorie der schwarzen Strahlung und eine umfangreichere zusammenfassende Darstellung unserer heutigen Vorstellungen über die Entstehung von Spektrallinien. Diese Feststellung soll aber keineswegs eine abfällige Kritik bedeuten; im Gegenteil wird man dem Herausgeber zu Dank verpflichtet sein, dass er es im wesentlichen geschickt vermieden hat, denjenigen Stoff noch einmal zu bringen, den wir in bekannten Büchern (einerseits den Planckschen Vorlesungen über Strahlungstheorie, andererseits in dem Sommerfeldschen Buche „Atombau und Spektrallinien") bereits meisterhaft verarbeitet finden. (Es wäre lebhaft zu begrüssen, wenn dieser Gesichtspunkt mehr beachtet würde, als es gegenwärtig bei der Herausgabe grösserer Werke häufig der Fall zu sein scheint, denn das gleichzeitige Erscheinen mehrerer umfangreicher Werke, die etwa den gleichen Stoff verarbeiten, bringt sämtlichen Beteiligten, den Bearbeitern wie den Verlegern wie den Lesern nur Nachteile; insbesondere ist es zu bedauern, dass auf diese Weise die produktive Arbeitskraft zahlreicher Fachgenossen mehr als nötig gebunden wird.) Zweifellos besteht ein ganz wesentlicher Vorzug des VI. Bandes des Marxschen Handbuches darin, dass es nicht allzu viel enthält, was man auch sonst in ähnlicher Weise dargestellt findet, und dass es daher ohne weiteres als eine für die Mehrzahl der Fachgenossen wohl nahezu unentbehrliche Ergänzung der vorhandenen Literatur anzusprechen ist. Der Wert des Bandes wird ausserordentlich dadurch erhöht, dass die Mitarbeiter fast durchweg auf den von ihnen dargestellten Gebieten als Führer gelten müssen; hieraus erklärt es sich auch, dass zahlreiche Artikel nicht den Charakter referierender Darstellungen, sondern von Originaluntersuchungen besitzen, deren Inhalt bisher teilweise überhaupt noch nicht veröffentlicht wurde. (Dies gilt ganz besonders für die von Debye verfasste Theorie der magnetischen Molekulareigenschaften.) Allerdings erscheinen die Beiträge insofern etwas heterogen, als dieselben teilweise mehr „klassischen Charakter" tragen, indem sie eine exakte Begründung des betreffenden Erscheinungsgebiets zum Ziele haben (zu letzteren ist insbesondere der Artikel Rieckes über die Elektronentheorie galvanischer Eigenschaften der Metalle zu rechnen, der bereits im Jahre 1913 geschrieben wurde), während andere sich mit den neuesten Vorstössen in bisher unbekanntes Land befassen. Diese Heterogenität liess sich allein schon wegen der Verschiedenheit des Stoffes sicherlich nicht ganz vermeiden; immerhin bedauert man zuweilen etwas das Fehlen von Übergängen und Verbindungen, die vielleicht hier und da hätten hergestellt werden können, ohne den Gesamtcharakter des Buches zu beeinträchtigen.

Von einer Kritik der einzelnen Artikel möge an dieser Stelle Abstand genommen werden; aus dem Gesagten geht ja bereits hervor, dass mancher Beitrag mehr oder weniger stark subjektiv gefärbt sein muss und daher nicht in allen Punkten die Zustimmung sämtlicher Fachgenossen finden wird. Als Beispiel hierfür sei nur die Deutung der auffallenden grünen Linie im Spektrum des Nordlichtes erwähnt, die Vegard auf eine Lumineszenz von festem Stickstoffpartikelchen in den höchsten Schichten der Atmosphäre zurückführt (vgl. hierzu insbesondere die Arbeit von Mc. Lennan und Shrum, Proc. Roy. Soc. **106**, 134; Besprechung von W. Grotrian in den Naturwiss. **13**, 176 (1925)).

Es möge daher genügen, die Titel und den Umfang der einzelnen Artikel einfach aufzuzählen: M. v. Laue, Bewegung von Elektronen und Ionen im Kraftfelde; Theoretisches über den Durchgang von α- und β-Strahlen durch die Materie (53 Seiten). P. Zeemann, Magnetische Zerlegung der Spektrallinien (Auswahl von experimentellen Resultaten) (40 Seiten). H. A. Lorentz, Die Theorie des Zeemaneffektes (45 Seiten). A. Sommerfeld und G. Wentzel, Anwendung der Quantentheorie auf die Physik der

Atome (37 Seiten). Georg Joos, Anregung der Atome zur Lichtemission (53 Seiten). E. Riecke†, Elektronentheorie galvanischer Eigenschaften der Metalle (170 Seiten). M. v. Laue, Zusatz zum Vorangehenden (Thermodynamik der Glühelektronen; Leitfähigkeit bei tiefsten Temperaturen; Die Gittertheorien der metallischen Leitung) (42 Seiten). M. v. Laue, Der Comptoneffekt (10 Seiten). L. Vegard, Das Nordlicht (77 Seiten). P. Debye, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften (184 Seiten).

Möge auch diesem letzten Band des Marxschen Handbuches die gleiche Verbreitung und Anerkennung zuteil werden, die er verdient und die bereits seine Vorgänger in vollem Umfange gefunden haben! *Eucken.*

Die chemische Analyse herausgegeben von B. M. Margosches. XIII./XIV. Band: Die Katalyse, die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie von Gertrud Woker. II. Spez. Teil. 2. Abt. Biologische Kataphoresen. 1. Hälfte: Hydrolysierende Fermente. XVI + 583 Seiten. Ferd. Enke, Stuttgart 1924.

Der zweite Teil des speziellen Teiles der Katalyse von G. Woker bringt die biologischen Katalysatoren, und zwar in der vorliegenden ersten Hälfte die hydrolysierenden Fermente (die Saccharasen, die Proteasen, zu denen nach Woker auch die Esterasen-Lipasen gehören). Mit dem ausserordentlich schnellen Fortschreiten der Forschung auf dem Gebiete der Fermente konnte das Werk aus äusseren Gründen nicht Schritt halten, da der teilweise fertige Umbruch wegen der Ungunst der Zeiten längere Zeit liegen bleiben musste. So ist es vielfach durch die inzwischen erschienenen grossen Werke von Euler und Oppenheimer überholt worden. Doch enthält das Werk eine grosse Literatur systematisch verarbeitet, und die vorhandenen Lücken werden wohl in den noch zu erwartenden Teilen ausgefüllt werden. Auf keinem Gebiet ist der Theorie — oder wie die Verfasserin richtiger sagt der Hypothese — so freier Raum gestattet wie auf dem Gebiete der Fermente. Davon macht Verfasserin reichlichen Gebrauch. Es muss sich in der Folge erweisen, wie weit ihre Ansichten Anregungen für die experimentelle Forschung gegeben haben. *Rona (Berlin).*

Die Analogien zwischen dem Verhalten einiger Derivate des Benzols und dem der entsprechenden Derivate der aliphatischen Reihe von Prof. Dr. Angelo Angeli in Florenz. Aus dem Italienischen übersetzt von Prof. Dr. F. Arnot in Breslau. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz in Breslau. 36 Seiten. Ferdinand Enke, Stuttgart T924.

Der Verfasser hat in zahlreichen Abhandlungen auf Grund eigener und fremder Untersuchungen auf die Tatsache hingewiesen, dass Atomgruppen, die durch aromatische Gruppen verknüpft sind, die ihrerseits auch noch durch andere ungesättigte Radikale verbunden sein können, sich in ihren Reaktionen so verhalten, als ob sie direkt miteinander verknüpft wären. Eine Verbindung $A—B$ gleicht also den Verbindungen $A . C_6H_4 . B$, $A . C_6H_4 . C_6H_4 . B$, $A . C_6H_4 . CH = CH . C_6H_4 . B$. Die Analogie fehlt aber bei Verbindungen wie: $A . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_4 . B$ usw. In der vorliegenden Monographie werden nun die Tatsachen, die diese Regel bestätigen, zusammengestellt.

Marckwald.

Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung von Dr. Leo Gurwitsch. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Julius Springer, Berlin 1924.

Das ausserordentlich umfangreiche Gebiet der Erdölverarbeitung ist in zahlreichen, zum Teil sehr grossen Werken bearbeitet. Das vorliegende Werk, welches nunmehr in zweiter Auflage erscheint, beschränkt sich darauf, die wissenschaftlichen Grundlagen zu geben, so dass die eigentlichen Fabrikationsprozesse nur von der chemischen und physikalischen Seite behandelt werden, nimmt doch die Beschreibung des Rohmaterials allein die Hälfte des Buches ein.

Es handelt sich hier ausgesprochen um ein Gebiet der angewandten physikalischen Chemie. Diese physikalisch-chemischen Betrachtungen sind klar und erstaunlich vielseitig. Um ein Beispiel zu nennen, so wird das Schmierungsproblem unter Berücksichtigung der neuesten Ergebnisse (Langmuir) in konzentrierter Form behandelt. Ein paar kleine Bemerkungen sind zum Kapitel „Innere Beschaffenheit" zu machen: Der Begriff der Kolloide ist doch durch die Ostwaldsche Systematik der dispersen Systeme nicht „wankend und verschwommen", sondern dadurch erst geklärt worden, dass die Kolloide allgemein in die dispersen Systeme einbezogen wurden. Ferner, wenn sich aus Kerosin das Paraffin kristallinisch abscheidet, so spricht das keineswegs gegen den kolloiden Charakter des im Kerosin verteilten Paraffins, wie sich ja aus der ultramikroskopischen Beobachtung von Holde ergibt. Wir wissen doch, dass sehr viele Sole kristallinische Teilchen haben, was ja auch nicht gegen die Definition kolloider Systeme spricht.

Bei einer neuen Auflage erschiene es zweckmässig, das sonst so sorgfältig ausgestattete Buch von gewissen sprachlichen Härten, vielleicht durch einen deutschen Bearbeiter, zu befreien. *A. Kuhn.*

Fachausdrücke der physikalischen Chemie. Ein Wörterbuch von Dr. med. Bruno Kisch, a. o. Professor an der Universität Köln a. Rh. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Julius Springer, Berlin 1923.

Das Buch ist für „Aussenseiter der physikalischen Chemie, in erster Linie für Mediziner" geschrieben, und ist für diese bei bescheidenen Ansprüchen vielleicht zu empfehlen. Der Zweck eines solchen Buches kann wohl nicht sein, Kenntnisse zu vermitteln, er besteht vielmehr darin, so schnell und bequem wie möglich darüber aufzuklären, ob man Anlass hat, sich für einen Fachausdruck näher zu interessieren oder nicht. Diesen nützlichen Dienst vermag das Buch zu leisten, da es bei kleinem Umfange recht reichhaltig ist. Es entspricht der genannten Einstellung, dass sachlich nahestehende Begriffe vielfach getrennt besprochen werden, statt dass bei den einzelnen Stichworten auf einen zusammenfassenden Artikel verwiesen wird (ich denke etwa an Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitskoeffizient, Wertigkeit, Valenztheorie und Abeggsche Valenztheorie, Gesetz des beweglichen Gleichgewichts und Le Chateliersches Prinzip, bathochrom und chromophor). Einen weitergehenden Wert kann das Werkchen auch nicht beanspruchen, weil ein beträchtlicher Teil der Erklärungen schief oder unrichtig ist — worauf es bei der Bestimmung des Büchleins, wie sie mir vorschwebt, ja nicht so genau ankommt. Ich verweise hier z. B. auf die Artikel Entropie, freie Energie, kinetische Energie, Gesetz des beweglichen Gleichgewichts, Isomerie, racemisches Gemisch, monomolekulare Reaktion. *Kurt Wohl.*
